清华大学化学类教材

基础物理化学

（上册）

朱文涛 编著

清华大学出版社

基础物理化学

（上　册）

朱文涛　编著

清华大学出版社
北　京

内 容 简 介

本书为清华大学教材。全书侧重于物理化学基本理论和基础知识的介绍。分为上下两册，共 12 章。上册包括第 1 章至第 7 章，内容有：绪论，气体，热力学第一定律，热力学第二定律，统计热力学基础及熵的统计意义，溶液热力学，相平衡，化学平衡。下册包括第 8 章至第 12 章，内容有：电解质溶液，电化学平衡，应用电化学，表面化学与胶体的基本知识，化学动力学基础。

每册末均有附录，各章安排了丰富的例题和习题，并附有参考答案。

本书可用做高等学校化学、化工、生物、材料等专业的教材，以及研究生入学考试参考书，并供相关科技人员参考。

版权所有，侵权必究。侵权举报电话：010-62782989　13701121933

图书在版编目(CIP)数据

基础物理化学. 上册/朱文涛编著. --北京：清华大学出版社，2011.9
(清华大学化学类教材)
ISBN 978-7-302-26640-2

Ⅰ. ①基…　Ⅱ. ①朱…　Ⅲ. ①物理化学－高等学校－教材　Ⅳ. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 176660 号

责任编辑： 柳　萍
责任校对： 赵丽敏
责任印制：

出版发行： 清华大学出版社　　**地　址：** 北京清华大学学研大厦 A 座
http://www.tup.com.cn　　**邮　编：** 100084
社 总 机： 010-62770175　　**邮　购：** 010-62786544
投稿与读者服务： 010-62776969，c-service@tup.tsinghua.edu.cn
质 量 反 馈： 010-62772015，zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn
印 刷 者：
装 订 者：
经　销： 全国新华书店
开　本： 185×260　　**印　张：** 21.5　　**字　数：** 515 千字
版　次： 2011 年 9 月第 1 版　　**印　次：** 2011 年 9 月第1 次印刷
印　数： 1～　000
定　价： .00 元

产品编号：

前　言

本书是在1995年编著的《物理化学》(上、下册)基础上改写而成的。《物理化学》已出版多年，经8次重印，受到读者欢迎。近些年来物理化学课程教学，从内容到形式都进行了许多改革，《物理化学》已不能完全满足当前的教学要求。部分读者和出版单位都希望作者将该书进行一些修改，于是特编写本书，以期本书能在相关专业人才培养方面发挥更好的作用。考虑到教材使用的连续性，本书保持了《物理化学》的内容结构和框架，对部分内容进行了修改。因此，本书实际上是《物理化学》的再版。就其知识内容而言，本书主要介绍物理化学的最基本知识，故将书名定为《基础物理化学》(上、下册)。

物理化学是一门重要的化学类专业基础课，对于学生理性思维和科研素养的培养训练尤其重要。由于理论性较强，难于自学，许多学生往往把它看作最难的一门化学课，甚至称之为“老虎课”。作者在清华大学从事物理化学课程教学多年，深知该课程中哪些基础知识对化学人才培养至关重要，同时了解学生在学习过程中的困难所在。努力为本科生打好坚实的物理化学基础，是作者多年组织教学内容的宗旨。因此，为学生编写一套突出基础知识且便于自学的物理化学教材是作者多年的夙愿，本书正是在这种背景下编写的，也是作者编写本书的初衷。

本书是在总结多年来本科物理化学教学工作的基础上编写的，适用于以物理化学为主干课程的化学、化工等各类专业。本书除绪论外，共分气体、热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学基础及熵的统计意义、溶液热力学、相平衡、化学平衡、电解质溶液、电化学平衡、应用电化学、表面化学与胶体的基本知识、化学动力学基础等12章。本书对内容的难点力争给出详尽的解释，以期降低读者的学习难度。

书中标注*的章节分为两类：一类的内容难度较小，一般可以通过学生自学达到基本要求；另一类的内容则超出教学要求，是为学有余力或对本学科极有兴趣的部分学生准备的。总之，以*标出的章节教师可根据学时情况和学生的具体条件进行较灵活的安排，或安排学生自学，或以讲座形式讲授。这对培养学生的自学能力和因材施教都是有帮助的。

书中的量和公式，一律采用国家法定计量单位及SI单位制。为了利于读者掌握基本内容，书中的基本公式均加阴影标出。对于这些公式，建议能在理解的基础上记忆，以便能够熟练地应用。考虑到查阅手册上标准数据的方便，书中的标准压力一律采用101325Pa的规定。

本书的出版得到清华大学出版社的鼎力支持，编者在此深致谢意。

由于编者水平有限，书中难免存在不当之处甚至错误，热切希望读者多提意见，以利进一步改进和提高。

朱文涛

2011年6月于清华园

目　　录

绪　论

0.1　什么是物理化学

物理化学也称为理论化学，是化学的重要分支之一。它研究化学反应以及伴随化学反应所发生的物理现象。

化学现象与物理现象具有密切的联系。这种联系一方面表现为几乎所有化学反应在进行的同时有物理现象相伴发生；另一方面许多物理条件的变化会对化学反应产生质和量的影响。例如许多化学反应进行时伴随着温度和体积的变化，化学电源中的化学反应伴随着放电现象，有的化学反应还会发光……。显然，像温度和体积的变化、放电、发光等都是常见的物理现象。往碱溶液中滴入少量酚酞，在发生反应的同时溶液由无色变为红色，颜色的改变是物理中的光学现象。反过来人们又可通过温度、体积、电、光等物理过程来控制和改变化学反应的情况。例如给食盐水通电会使电解反应发生，提高温度一般会使化学反应加快，改变压力常常会使已经达到平衡的气相反应移动。由此可知，化学现象与物理现象密切相关，几乎不存在与物理现象无关的化学反应，物理化学正是由化学反应与物理现象的联系出发来研究化学反应的普遍规律。

物理化学的理论基础是热力学、统计力学和量子力学，这些都是物理学的分支，从而决定了物理化学的研究方法可分为热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。热力学方法也称为宏观方法，就是对以众多质点构成的研究对象进行宏观描述，从而发现各种宏观性质（例如温度、压力、密度、热容等）的联系；统计力学方法则是研究微观运动对于宏观性质的决定作用；量子力学则是以微观粒子（分子、原子、电子等）为对象，以能量量子化和波粒二重性为基础来研究各种光谱和分子结构。

物理化学的实验方法主要是物理方法，通过测量化学反应过程中某些物理量（温度、体积、电导、热量、时间、透光率等）的变化来研究化学反应的规律。

归纳法和演绎法是数学的两大推理方法，其中演绎法在物理化学中具有重要作用，物理化学中许多具有普遍意义的结论都是通过演绎法而得到的。

综上所述，物理化学是以物理和数学为基础来研究化学反应的，所以它是集物理、数学和化学于一身的一门学科，是用物理和数学的方法研究化学问题。

0.2　物理化学的研究内容

物理化学包括以下三部分内容。

1. 化学反应的方向、限度和能量转换

这部分内容称为化学热力学。例如合成氨反应

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

为了获得 NH_3，首先要知道上述反应在什么条件下正向进行，这就是化学反应的方向问题。若在一定条件下上述反应向合成氨的方向进行，那么最终能得到多少 NH_3，如何才能最大限度地提高原料的转化率，这是化学反应的限度问题。化学反应过程中的能量转换是化学反应的重要研究课题，例如多数化学反应要放出或吸收热量，电池中的化学反应将化学能转变成电能。化学热力学除了研究化学反应以外也研究与反应相伴发生的许多物理过程(例如混合、蒸发、冷凝等)。此外，热力学还研究物质各种宏观性质的相互关系，例如热容与温度的关系等。

2. 化学反应的速率和机理

这部分内容称化学动力学。研究各种因素对反应速率的影响，从而人为地控制化学反应使其按照人们所需要的速率进行。此外，化学动力学还研究宏观化学反应具体经历哪些微观步骤才完成由反应物到产物的转变，这称为反应的机理。

3. 物质性质与微观结构的关系

这部分内容称物质结构。物质的宏观性质是由微观结构决定的，物质结构就是由内部结构来讨论物质性质和化学反应，因此是在更高层次上研究化学反应的规律和本质。

上述三方面的问题往往是相互联系的，物理化学主要研究这几方面的问题。另外，有些问题虽然并不属于上述三个方面，但由于与化学反应有关，所以也属于物理化学的研究范畴。例如流体的粘度、扩散、电导等传递性质也是物理化学的内容，这部分内容称为物理动力学。根据物理化学课程目前的教学大纲，本书着重讨论化学热力学和化学动力学两方面的内容，其中又以热力学为主。

0.3 物理化学的学习方法

物理化学是化学、化工、生物、环境、材料、冶金等专业的一门基础理论学科，为专业课的学习奠定基础，例如化学反应中的能量转换就为化工工程设计提供了依据。在科学研究及化工生产的各个领域，物理化学都有重要的指导作用。

物理化学是一门逻辑性强、概念多、公式多的学科，而且其中有些概念较为抽象，许多公式具有苛刻的适用条件和灵活多样的表示形式，再加上处理具体问题时常需要一些特殊的方法，从而常使得初学者感到困难。为此，我们对学习方法提出如下意见，供读者参考：

(1) 对于每一个基本概念和定义要反复思考，抓住实质。这就要求初学者花大气力，逐字逐句地推敲，最终正确地理解条件和结论，只有这样才能为准确、灵活地运用概念和定义奠定基础。

(2) 对基本公式和结论要掌握其来龙去脉，它们是在什么前提下经过怎么处理之后才得来的。这就要求对于基本公式，一定要在理解的基础上记忆。所谓理解即不但要知道公式中的每个符号代表什么物理量，而且要牢记公式的适用条件。对于任意一个公式，如果不分场合地滥用，一般将得出错误的结果，甚至得出荒谬的结论，因此，掌握公式的适用条件和记住公式本身是同等重要的。

(3) 掌握和运用物理化学处理具体问题的基本方法。要学好物理化学，只理解和掌握

概念及公式是不够的。看到题目就想直接套用公式，这种方法只适用于较简单的情况，在稍复杂的问题面前，就会束手无策。只有自如地运用分析和处理问题的正确方法，才能真正提高解决问题的能力。这里所说的方法是指分析问题的方法、解题方法和推理方法等。

(4) 高质量地解答一定数量的习题是学好物理化学的重要环节。在理解基本概念的基础上解答习题，反过来会进一步深化对概念的理解，分析和处理问题的能力是在解题过程中得到训练和提高的。解习题一定要精，特别对于一些较为灵活和一题多解的题，不仅要分析所得结果的合理性，还要比较各种解法的利弊，从而使自己提高能力。盲目追求解题数量，对于学习物理化学是无益的。

上述几条只是学习物理化学的一般原则，具体的学习方法是因人而异的，每个人要根据自己的具体情况在学习中逐渐总结和探索，找到合适的学习方法。

*0.4 数学知识

数学是物理化学的重要工具，我们不可能将物理化学所涉及到的全部数学知识罗列出来，以下只将部分数学公式列出，以便在学习过程中直接引用。

1. 导数与微分

物理化学常用多元函数描述研究对象，以下几个微分和偏导数的公式经常用到。

(1) 设 $z=f(x,y)$，则

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y$$

简写作

$$\mathrm{d}z = M\mathrm{d}x + N\mathrm{d}y$$

“$\mathrm{d}z$ 是全微分”的充分必要条件是

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

此式称 Euler 倒易关系。

(2) 设 $F=f[x,z(x,y)]$，则

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

这称复合函数微分法。其中

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z$$

因为两者所代表的是两个完全不同的函数，所以在物理化学中一般偏导数均要写出下标以代表求导的具体条件，从而使不同导函数的区别一目了然。

(3) 设 $z=f(x,y)$，则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_y \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y$$

其中 t 是中间变量，此式称传递关系。

(4) 设 $f(x,y,z)=0$,则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x=-1$$

此式称循环关系。

2. 格林公式及其推论

设 $z=f(x,y)$,则

$$\mathrm{d}z=M\mathrm{d}x+N\mathrm{d}y$$

此函数的定义域是(x,y)坐标平面上的一块面积 D,若其周界曲线为 C,如图 0-1 所示,则格林公式表示为

$$\oint_{\mathrm{C}}M\mathrm{d}x+N\mathrm{d}y=\iint_{\mathrm{D}}\left[\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y-\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x\right]\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

由此可得如下推论:

(1) 若$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y=\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x$,则据 Euler 倒易关系知 $\mathrm{d}z$ 是全微分;

(2) 若$\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y=\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x$,则$\oint_{\mathrm{C}}\mathrm{d}z=0$,则环路积分等于 0;

(3) 若 A 和 B 是曲线 C 上的任意两点,则$\oint_{\mathrm{C}}\mathrm{d}z=0$,可写作

$$\int_{\mathrm{C_1(A,B)}}\mathrm{d}z+\int_{\mathrm{C_2(B,A)}}\mathrm{d}z=0$$

即

$$\int_{\mathrm{C_1(A,B)}}\mathrm{d}z=\int_{\mathrm{C_2(A,B)}}\mathrm{d}z$$

可见,积分与路径无关。

以上三个推论是由同一个条件得出的三个结论,因此,上述三个结论等价,它们是同一个问题的三种不同表述方法,只要其中之一成立,其他就必成立。物理化学中将具有这种性质的函数 z 称为状态函数。

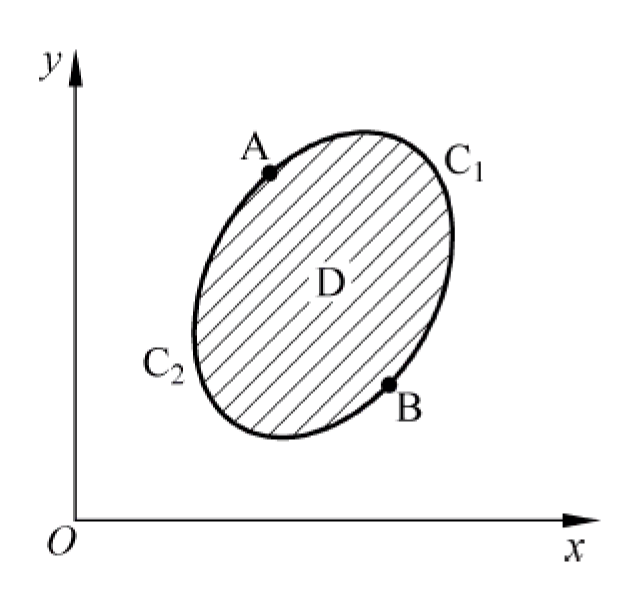


图 0-1 关于格林公式的说明

3. 齐次函数

若同时用 λx 和 λy(λ 为一参数)分别取代函数 $f(x,y)$中的 x 和 y,所得到的新函数 $f(\lambda x,\lambda y)$与原来函数的关系为

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^n \cdot f(x, y)$$

则函数 $f(x,y)$叫做 n 次齐函数，例如函数 $z=ax^2+bxy+cy^2$ 即为二次齐函数。齐函数具有如下两个性质：

(1) 若 $f(x,y)$是 n 次齐函数，则

$$x\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + y\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = n \cdot f(x, y)$$

此关系称齐函数 Euler 定理；

(2) 若 $f(x,y)$是 n 次齐函数，则$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ 和$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_z$ 是$(n-1)$次齐函数。

以上各公式的证明，读者可查阅有关数学书籍。

第1章　气　　体

在通常情况下物质的聚集状态为气体、液体和固体，其中气体是物理化学所研究的重要物质对象之一，而且在研究液体和固体所服从的规律时也往往借助于它们与气体的关系进行研究。因此，气体在物理化学中占有重要的地位。

气体有各种各样的性质。对一定量的纯气体，压力、温度和体积是三个最基本的性质。对于气体混合物，基本性质还包括组成。这些基本性质是可以直接测定的，常作为控制化工过程的主要指标和研究其他性质的基础。

由于分子的热运动，气体分子不断地与容器壁碰撞，对器壁产生作用力。单位面积器壁上所受的力叫做压力，用符号 p 表示，压力是大量气体分子对器壁碰撞的宏观表现，单位是帕[斯卡](Pa)，$1\text{Pa}=1\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$。以前人们习惯用大气压(atm)作压力单位，1atm=101325Pa。

气体的体积即它们所占空间的大小，用符号 V 表示。由于气体能充满整个容器，所以气体的体积就是容纳气体的容器的容积，单位是立方米(m^3)。

气体的温度是定量反映气体冷热程度的物理量，我们在这里不详细讨论。热力学温度用符号 T 表示，单位是开[尔文](K)。还有一种常用的温度是摄氏温度，符号是 t，单位℃。两者之间的关系是

$$T/\text{K} = t/℃ + 273.15 \tag{1-1}$$

物理化学所有基本公式中的温度均指热力学温度。

实践和理论都告诉我们，对于确定数量的气体，p,V,T 必满足某种关系，即 $f(p,V,T)=0$，描述这种关系的方程称为气体的状态方程。如果知道了状态方程，p,V,T 三个量中只要测定其中任意两个，第三个便可以通过计算而得到。

1.1　理想气体

1.1.1　理想气体状态方程

在17世纪中期，人们就开始寻找气体状态方程。通过大量实验，归纳出各种低压气体都服从同一个状态方程：

$$pV = nRT \tag{1-2}$$

其中 p,V,T 分别为气体的压力、体积和温度。n 为气体的物质的量，其单位是摩[尔](mol)，所以 n 也称做气体的摩尔数，1mol气体中含有 6.023×10^{23} 个气体分子。人们定义 $V_\text{m}=V/n$，V_m 称为摩尔体积，单位是 $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，它代表1mol气体的体积。$R$ 是摩尔气体常数，其值等于 $8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，且与气体种类无关。

实验证明，气体的压力越低，就越符合这个关系式。我们把在任何压力及任何温度下都能严格服从式(1-2)的气体叫做理想气体。把式(1-2)叫做理想气体状态方程。需要说明的是：理想气体并不存在，它只是一个科学的抽象。或者说，理想气体状态方程只是实际气

体在 $p \to 0$ 时的极限情况。但是引入理想气体的概念是有用的，因为理想气体的行为代表了各种气体在低压下的共性。另外，根据理想气体处理许多物理化学问题时所导出的关系式，只要适当地加以修正便能用之于任何气体。也就是说，理想气体的建立，为人们研究形形色色的实际气体奠定了基础。

理想气体状态方程十分有用，用它可以进行许多低压下气体的计算。在有了必要的实验数据之后，除了可计算方程式中 p, V, T, n 各量中的任意一个以外，还可以用以求算气体的密度、相对分子质量等。在用理想气体状态方程进行具体计算时，各量都严格采用 SI 单位制会减少运算错误。

例 1-1　由气柜管道输送 141.86kPa，40℃的乙烯，求管道内乙烯的密度 ρ。

解：若用 m(单位 kg)代表质量，M(单位 $kg \cdot mol^{-1}$)代表摩尔质量，则

$$n = \frac{m}{M}$$

其中乙烯的摩尔质量 $M = 28 \times 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}$

所以

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$pM = \frac{m}{V}RT$$

则

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \\ &= \frac{(141.86 \times 10^3) \times (28 \times 10^{-3})}{8.314 \times (40 + 273.15)} kg \cdot m^{-3} \\ &= 1.526 kg \cdot m^{-3}\end{aligned}$$

因为理想气体状态方程是一个极限方程，因此实际气体只有在 $p \to 0$ 的情况下才严格服从理想气体状态方程，低压下的实际气体只是近似服从理想气体的行为。至于压力需要低到什么程度方可作这种近似，并不存在具体的压力界限。理想气体状态方程所允许使用的压力范围与气体的种类有关，且取决于对计算结果所要求的精度。一般说来，对于难液化的气体，如氢气、氧气等，允许使用理想气体状态方程的压力就大一些，而对于容易液化的气体，如水蒸气、氨气等，允许使用的压力范围就小一些。

大量气体的实验结果表明，摩尔气体常数 R 与气体种类无关。原则上，可以对一定量的气体直接测定 p, V, T 数值，然后代入 $R = pV/nT$ 一式来计算 R。但这个公式是理想气体状态方程，实际气体只有在 $p \to 0$ 时才服从它。而当压力很低时实验不易操作，数据不易精确，所以应该用外推法求出 $(pV)_{p \to 0}$ 的数值。合理的外推是经常采用的一种科学方法。如图 1-1 所示，在 273.15K 时，分别对 1mol Ne，O_2 和 CO_2 进行实验，求出不同压力下的 pV 值，然后外推至 $p \to 0$，

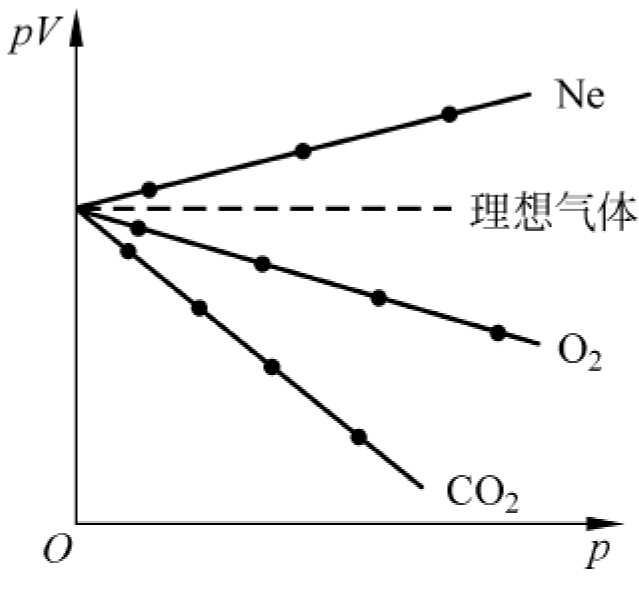


图 1-1　273.15K 时 Ne，O_2 和 CO_2 的 pV-p 关系

各种气体交于同一点,求得$(pV)_{p\to 0}=2271.10\text{J}$,所以

$$R=\frac{(pV)_{p\to 0}}{nT}=\frac{2271.10}{1\times 273.15}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

在一般温度下,分子总是不停地以很高的速度无规则地运动着。同时分子之间存在着相互作用,在通常情况下这种相互作用表现为相互吸引。固体和液体的分子会聚集在一起而不一个一个地分散开,就是这种引力存在的有力证据。气体之所以与固体和液体不同,能充满整个容器,是因为气体分子间的引力很小,不足以抗衡分子的无规则运动。分子之间不仅表现为吸引力,有时也表现为排斥力。图 1-2 为分子间力 f 与分子间距离 r 的关系曲线。可以看出,当分子间距离 $r<r_0$(r_0 约在 10^{-10}m 左右)时,分子间力表现为斥力,并且随着 r 的减小,斥力急剧增加,当 $r>r_0$ 时,分子间力表现为引力。超过 A 点之后,r 越大则引力越小。我们知道,理想气体状态方程代表着实际气体压力趋于零时的极限情况。气体的压力趋于零就意味着其体积无穷大,此时必有以下两个结论:①分子间距离 $r\to\infty$,因此分子间没有相互作用;②分子本身所占的体积与气体所占的无穷大体积相比可以忽略不计,即分子是没有体积的质点。于是,从微观上讲,理想气体是分子之间没有相互作用且分子没有大小的气体。这就是理想气体的微观特征。

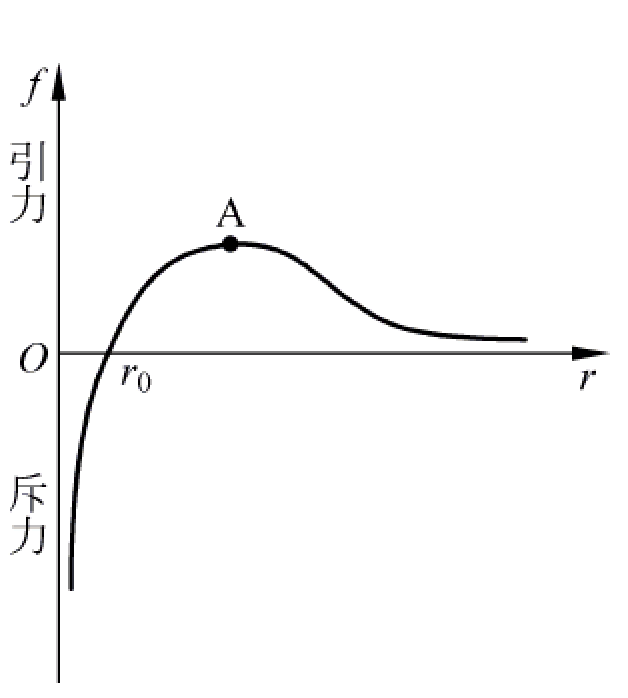


图 1-2 分子间力与分子间距离的关系

1.1.2 分压定律

在日常的科学研究及生产活动中,遇到的气体绝大部分是气体混合物。在一个气体混合物中,任意组分气体 B 的分压定义为

$$p_B = x_B p \tag{1-3}$$

式中 x_B 是混合气中气体 B 的摩尔分数(物质的量分数),p 是混合气的压力,即混合气的总压。于是,对于一个由 k 种气体构成的气体混合物,则

$$p_1 + p_2 + \cdots + p_k = (x_1 + x_2 + \cdots + x_k)p$$

即

$$\sum_B p_B = p \tag{1-4}$$

这就是说,在气体混合物中,所有组分气体的分压之和等于混合气的总压。所以可把分压 p_B 看做组分气体 B 对总压的贡献。

若构成混合气的 k 种气体均是理想气体,而且混合气仍服从理想气体状态方程,则此混合气称为理想气体混合物。设温度 T 时,某体积为 V 的刚体容器中,装有理想气体混合物,混合气的总压为 p,物质的量为 n,则

$$p = nRT/V$$

将此式代入式(1-3),得

$$p_B = x_B nRT/V$$

因为

$$x_B = n_B/n$$

所以

$$p_B = n_B RT/V \tag{1-5}$$

上式右端 $n_B RT/V$ 的物理意义是物质的量为 n_B 的气体 B 在温度为 T 体积为 V 时所具有的压力。于是式(1-5)告诉我们：在理想气体混合物中，某组分气的分压等于在相同温度下该气体单独存在于容器中时所具有的压力。这个结论叫做分压定律。该定律是 Dalton(道尔顿)于 1810 年发现的，因此也称做 Dalton 分压定律。它的意义可由图 1-3 来表示，其中 $p(O_2)$ 是在 O_2 和 N_2 混合物中 O_2 的分压。

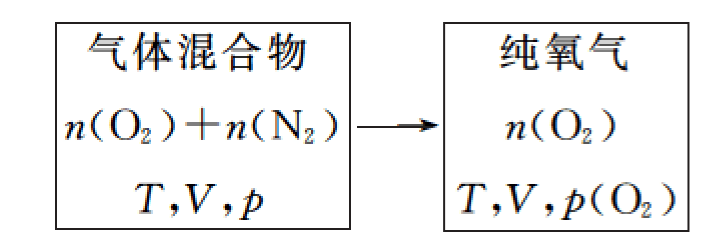


图 1-3　分压定律示意图

分压定律只适用于理想气体混合物。理想气体分子之间没有相互作用，因而其中的每一种气体都不会由于其他气体的存在而受什么影响。也就是说，每一种组分气体都是独立起作用的，对总压的贡献和它单独存在时是相同的。对于实际气体，分子之间有相互作用，且在混合气中的相互作用与纯气体不同，于是气体的分压不等于它单独存在时的压力，即分压定律不能成立。

1.2　实际气体

实际气体只有在很低的压力下才近似服从理想气体状态方程，在压力稍高的情况下便表现出对于理想气体状态方程的明显偏差。

*1.2.1　实际气体对于理想气体的偏差

对于理想气体，$pV_m = RT$，其中 V_m 为摩尔体积。就是说，在等温情况下，理想气体的 pV_m = 常数，其值不随压力而变化。实验发现，对于实际气体则不然。若在 273.15K 时，实验测定 1mol 实际气体在不同压力下的体积，结果如图 1-4 所示，其中水平虚线为理想气体，其他三条曲线分别是 $H_2(g)$，$CO(g)$ 和 $CH_4(g)$ 的实验结果。不难看出，每一种实际气体均对理想气体有明显的偏差，且各种气体的偏差情况互不相同。例如在 273.15K 时，H_2 的等温线的斜率始终为正值，而 CO 与 CH_4 却不同，随压力增大，等温线的斜率先负后正，在曲线上存在最低点。当然 CO 与 CH_4 的具体情况也互不相同。

若以同一种气体在不同温度下测定其 pV_m-p 等温线，人们发现，当温度足够低时，都会出现像 CO 和 CH_4 在 273.15K 时的情况，即曲线出现最低点。图 1-5 是以 $H_2(g)$ 在不同温度下的实验结果为基础绘出的 pV_m-p 示意图。可以看出，在不同温度下，同一种气体对于理想气体的偏差情况不同。$H_2(g)$ 在低温下(如 73K)曲线存在最低点，但随温度升高最低点逐渐上移，当温度为 103K 时，最低点恰好移至代表理想气体的水平线上，在该温度以上，曲线斜率始终为正值而没有最低点。对于 $H_2(g)$ 而言，103K 是一个特定的温度，称为 H_2 的 Boyle(波义耳)温度，用 T_B 表示。每一种气体都有各自的 Boyle 温度(T_B)。实验发现，大多数气体的 T_B 在室温之上，而 H_2 和 He 的 T_B 较低，分为 103K 和 15K。在 Boyle 温度时，每一种实际气体都能在几百 kPa 的压力范围内较好的符合理想气体状态方程，即在图

形上此处的斜率等于零：

$$\left[\frac{\partial(pV_{\mathrm{m}})}{\partial p}\right]_{T_{\mathrm{B}},p\to 0}=0 \tag{1-6}$$

实际气体之所以对理想气体产生偏差，在于实际气体不符合理想气体的微观模型，即实际气体的分子之间存在相互引力且分子本身有大小。

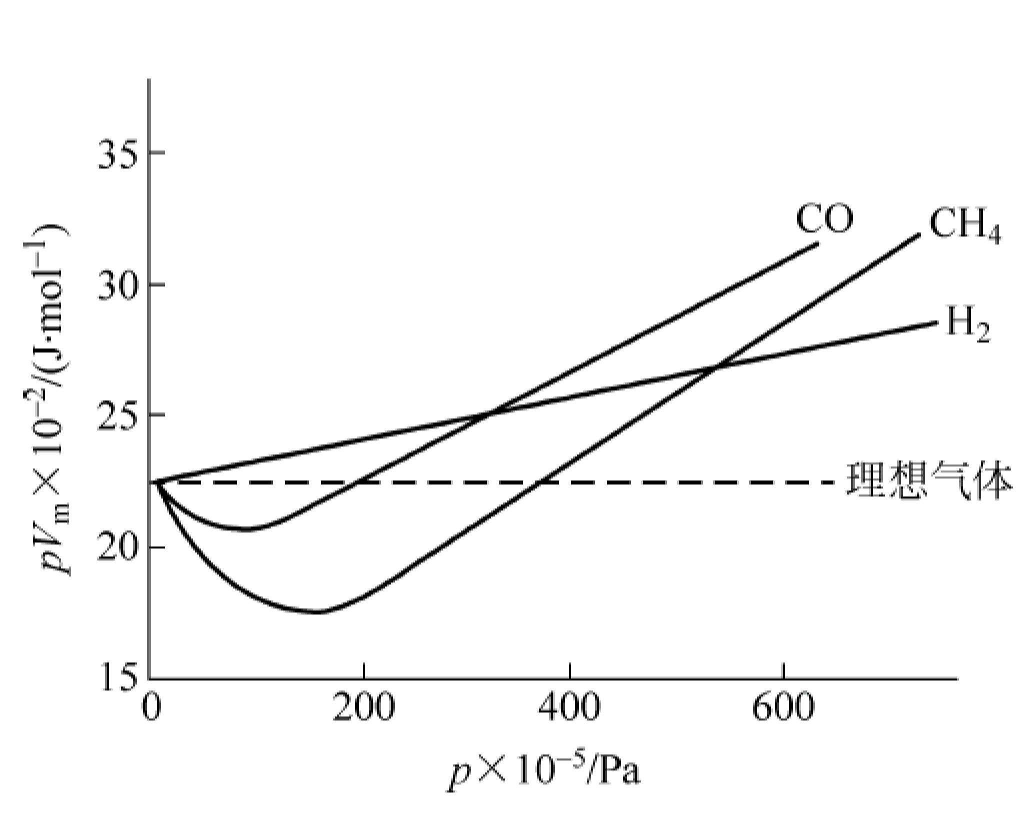


图 1-4　273.15K 时实际气体的 pV_{m}-p 等温线

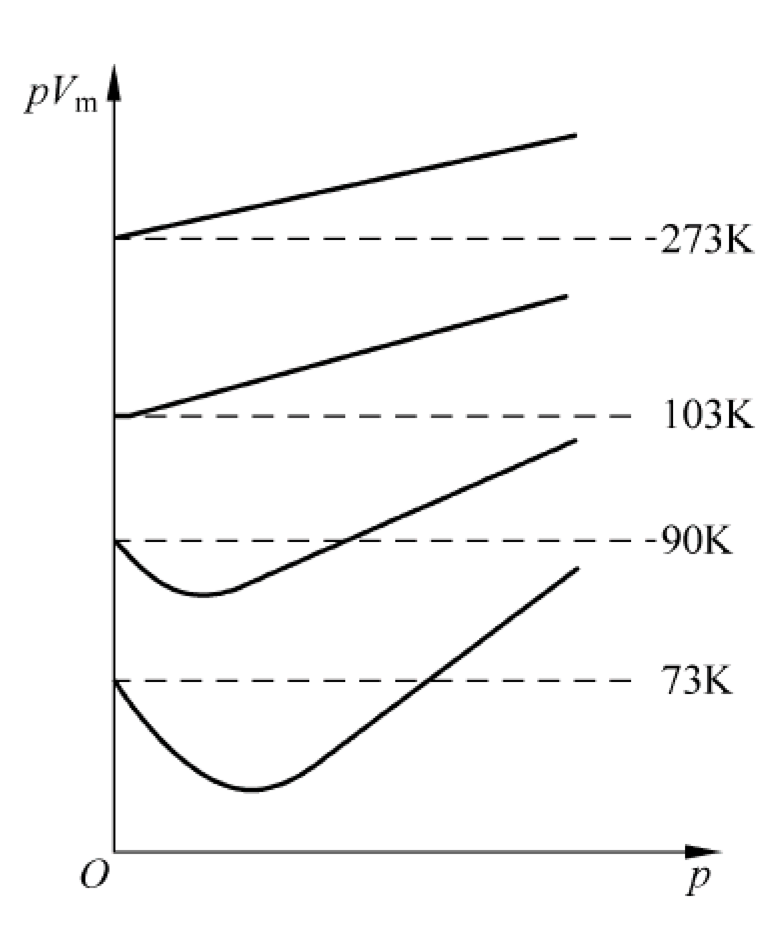


图 1-5　H_2 在不同温度时的 pV_{m}-p 关系

理想气体服从 $pV_{\mathrm{m}}=RT$，其中 p 显然是气体分子在无相互引力的情况下作无规则热运动时碰撞器壁所产生的宏观效应，而 V_{m} 则是每一个气体分子所能够自由运动的空间的大小。实际气体的情况与理想气体不同。在气体内部的分子，由于平均受到其周围各个方向分子的吸引力是相同的，所以引力处于平衡状态，对于分子的热运动并不产生影响。但靠近器壁的分子由于内部气体分子对它的引力趋向于将其拉向容器的内部，减弱了它对于器壁的碰撞，因而使得压力变小，如图 1-6 所示。也就是说，与理想气体相比，实际气体的分子引力趋向于使 pV_{m} 值减小。另外，由于分子本身占有体积，气体的体积 V_{m} 已不再是分子自由运动的空间，而比后者要大一些。分子本身的体积越是不可以忽略，则 V_{m} 就越大于分子自由运动的空间。即与理想气体相比，实际气体分子本身的体积趋向于使 pV_{m} 值增大。可见，实际气体的分子引力效应和分子体积效应对于 pV_{m} 是两个相反的影响因素。在某一确定的温度和压力下，某气体对于理想气体的偏差情况如何，即实际的 pV_{m} 值比理想的大还是小，取决于这两个因素的相对强弱。当 $T<T_{\mathrm{B}}$ 时，在低压范围内，随压力增大两种效应均要增强，但由于分子引力效应是矛盾的主要方面，致使随压力升高 pV_{m} 值减小。当压力增大到一定程度，矛盾双方发生转化，分子的体积效应变成矛盾的主要方面，于是随压力升高 pV_{m} 值增大。当压力增大到某一个值时，两种效应势均力敌，相互抵消，表现为 $pV_{\mathrm{m}}=RT$，这就是 pV_{m}-p 图中曲线与水平虚线的交点。当 $T>T_{\mathrm{B}}$ 时，分子体积效应总是强于分子引力效应，因而始终表现为 pV_{m} 随压力升高而增大。

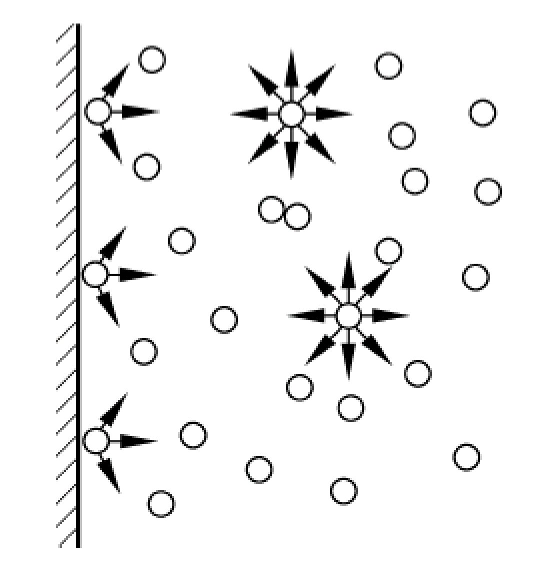


图 1-6　分子间引力对于压力的影响

1.2.2　实际气体的状态方程

在工业生产中，实际气体的状态方程往往比理想气体状态方程有更高的实用价值。因此，长期以来人们一直在为寻找满意的实际气体状态方程而努力。到目前为止，这样的方程已经提出近 200 个，大体可分为两类：①半理论半经验性的。这一类考虑到分子的相互引力和分子的大小、具有一定的物理模型。但由此推导出的状态方程中的某些参量仍需要通过实验来测定；②纯经验性的。这一类是通过部分气体的实验结果归纳出来的。它们只适用于那些用于实验的特定气体，工业上这类方程为数众多。

1. Van der Waals（范德华）方程

荷兰科学家 Van der Waals 根据实际气体的具体情况，对理想气体状态方程进行了修正，于 1873 年提出了 Van der Waals 方程。他的基本思想是，实际气体的分子引力效应使其压力变小，减小值称为内压 p_i。如果将内压加到气体的实测压力上即得到当分子间无引力时气体所应具有的压力，即$(p+p_i)$为理想气体的压力。由于实际气体分子有大小，所以从气体的体积 V_m（即容器的容积）中扣除分子本身所占据的体积 b，便得到气体分子自由运动的空间，即(V_m-b)可视为理想气体的体积。需要说明，严格讲 b 并不等于 1mol 气体分子本身所占有的体积，而是分子相互碰撞时，分子间的斥力所排除的体积。而液体中分子是紧密连在一起的，所以 b 粗略的等于液体的摩尔体积。于是通过以上两项措施便修正了实际气体的两个不理想效应，即

$$(p+p_i)(V_m-b)=RT \tag{1-7}$$

内压 p_i 是由于分子间引力而产生的，所以它一方面与气体内部分子数 $N_{内}$ 成正比，另一方面又与碰撞器壁的分子数 $N_{壁}$ 成正比，即

$$p_i \propto N_{内}N_{壁}$$

而 $N_{内}$ 和 $N_{壁}$ 都正比于气体的密度 ρ，所以

$$p_i \propto \rho^2$$

1mol 气体的密度 ρ 与体积成反比，于是

$$p_i \propto \frac{1}{V_m^2}$$

即

$$p_i=\frac{a}{V_m^2} \tag{1-8}$$

式中 a 为比例常数。将上式代入式(1-7)得

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT \tag{1-9}$$

对于物质的量为 n 的气体，将上式两端同乘以 n，得

$$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \tag{1-10}$$

式(1-9)和式(1-10)称为 Van der Waals 方程式。其中 a 和 b 称为 Van der Waals 常数，它们的值要通过气体的 p,V,T 实验具体测定，表 1-1 列出了部分气体的常数。

由方程式的推导过程不难看出,式中 a/V_m^2 是对分子间引力的修正,而 b 是对气体分子体积的修正。在通常温度下,当实际气体的压力很低时,V_m 值相当大,于是 a/V_m^2 相对于 p 及 b 相对于 V_m 就可以忽略,此时 Van der Waals 方程就成为理想气体状态方程,即低压下的实际气体近似为理想气体。

由表 1-1 中的数据可以看出,对于较易液化的气体,如 CCl_4,Cl_2 等,a 值较大,表示这些气体分子间的吸引力较强。对于不易液化的气体,如 H_2,He 等,a 值很小,表明它们分子间的引力很弱,这就是 H_2,He 等这些轻气体能在较宽压力范围内服从理想气体状态方程的原因。

表 1-1　一些气体的 Van der Waals 常数

气　体	$a/(Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2})$	$b\times10^5/(m^3\cdot mol^{-1})$
NH_3	0.423	3.71
Ar	0.137	3.22
CO_2	0.364	4.27
CO	0.151	3.99
CCl_4	2.066	13.83
Cl_2	0.658	5.62
He	0.0034	2.37
H_2	0.0274	2.66
HBr	0.451	4.43
CH_4	0.228	4.28
NO	0.136	2.79
N_2	0.141	3.91
O_2	0.138	3.18
SO_2	0.680	5.64
HCl	0.372	4.08
H_2O	0.553	3.05

例 1-2　在 373.15K 时某容积为 $1.074\times10^{-3}m^3$ 的容器中装有 2mol CO_2 气体,试分别用理想气体状态方程和 Van der Waals 方程计算气体的压力。实验测得压力为 5.06×10^8Pa。

解:如果将气体作为理想气体处理,则

$$p=\frac{nRT}{V}=\frac{2\times8.314\times373.15}{1.074\times10^{-3}}Pa$$
$$=5.78\times10^8Pa$$

与实验值的相对偏差为+14%。

由手册上查得 CO_2 的 Van der Waals 常数 $a=0.364Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}$,$b=4.27\times10^{-5}m^3\cdot mol^{-1}$,于是

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$$
$$=\frac{2\times8.314\times373.15}{1.074\times10^{-3}-2\times4.27\times10^{-5}}Pa-\frac{2^2\times0.364}{(1.074\times10^{-3})^2}Pa$$
$$=5.02\times10^{-8}Pa$$

与实验值的相对偏差为−1.0%。由此可见,用 Van der Waals 方程计算出的结果远优于理想气体状态方程。

Van der Waals 方程式可以写成

$$pV_{\mathrm{m}}=\frac{RTV_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{m}}-b}-\frac{a}{V_{\mathrm{m}}}$$

根据式(1-6)

$$\left[\frac{\partial(pV_{\mathrm{m}})}{\partial p}\right]_{T_{\mathrm{B}},p\to0}=\left[\frac{\partial(pV_{\mathrm{m}})}{\partial V_{\mathrm{m}}}\right]_{T_{\mathrm{B}},p\to0}\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_{T_{\mathrm{B}},p\to0}$$

$$=\left[\frac{RT}{V_{\mathrm{m}}-b}-\frac{RTV_{\mathrm{m}}}{(V_{\mathrm{m}}-b)^2}+\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}\right]_{T_{\mathrm{B}},p\to0}\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_{T_{\mathrm{B}},p\to0}=0$$

因为

$$\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_{T_{\mathrm{B}},p\to0}\neq0$$

所以

$$\left[\frac{RT}{V_{\mathrm{m}}-b}-\frac{RTV_{\mathrm{m}}}{(V_{\mathrm{m}}-b)^2}+\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}\right]_{T_{\mathrm{B}},p\to0}=0$$

即

$$RT_{\mathrm{B}}=\frac{a}{b}\left(\frac{V_{\mathrm{m}}-b}{V_{\mathrm{m}}}\right)^2_{p\to0}=\frac{a}{b}$$

于是

$$T_{\mathrm{B}}=\frac{a}{Rb}\tag{1-11}$$

每种气体都有各自的 Boyle 温度,但 H_2 和 He 的 Boyle 温度远低于一般气体。由表 1-1 可知,这是由它们的 a 值最低所致。气体的 a 值越大,分子间引力就越大,就越易于液化,一般情况下具有较高的 Boyle 温度。

Van der Waals 从理论上分析了实际气体与理想气体的区别,为实际气体建立了明确的微观模型。对于处理实际气体作出了宝贵的贡献。实践证明,许多气体在中压范围内(几百 kPa 到几千 kPa)都能较好地服从 Van der Waals 方程。但如果气体压力很高,用此方程会带来较大偏差。这主要是由于在方程的推证过程中,把 a 和 b 作为气体的物性参数,对于指定的气体认为它们是不变的常数,这样处理过于粗糙。严格讲,a 和 b 与气体的状态有关,在不同的温度和压力下应取不同的值。但是,如果真的如此处理 a 和 b,势必带来许多麻烦。

2. 维利方程

我们已经谈到,实际气体对于理想气体的偏差,表现在其 pV_{m} 值在等温情况下不等于常数而随压力的改变而变化,于是有人提出把等温下的 pV_{m}-p 关系整理成幂级数形式

$$pV_{\mathrm{m}}=a+bp+cp^2+\cdots$$

或

$$pV_{\mathrm{m}}=a\left(1+\frac{b}{a}p+\frac{c}{a}p^2+\cdots\right)$$

令 $\frac{b}{a}=B'_2$，$\frac{c}{a}=B'_3$，…，则关系式变为

$$pV_m = a(1 + B'_2 p + B'_3 p^2 + \cdots)$$

因为实际气体在 $p\to 0$ 时，其 pV_m 值等于 RT，所以上式中的常数 a 应为 RT，则

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B'_2 p + B'_3 p^2 + \cdots \tag{1-12}$$

此式叫做维利方程。其中 B'_2，B'_3，…分别称做第二、第三、…维利系数，它们与气体种类和温度有关。

维利方程也常用显容形式表示，即

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \cdots \tag{1-13}$$

其中 B_2，B_3，…也分别称做第二、第三维利系数等等。

原则上讲，可根据不同的计算精度要求，取维利方程中的不同项数，要求越高，取的项数就越多。但在一般的实际气体计算中，取两三项就足够了。显然，项数取得过多会使实际计算比较繁琐。

维利方程是 20 世纪初提出来的。当初它是一个纯经验公式。各维利系数完全由实验测定。表 1-2 为 CF_4 各维利系数的实测值。实验测定的维利系数在文献上发表的并不多，尤其是第三以上的维利系数更为缺乏。后来，随着统计力学的发展，维利方程已从理论上导出，根据两个分子间及三个分子间的作用势能给出了第二维利系数和第三维利系数的理论表达式。遗憾的是，对于大多数实际气体来说，由于至今还缺乏关于分子间力的足够知识，所以还无法得到维利系数的准确理论表达式。

表 1-2　CF_4 的第二、三、四维利系数

T/K	$B_2/(m^3\cdot mol^{-1})$	$B_3/(m^6\cdot mol^{-2})$	$B_4\times10^{-4}/(m^9\cdot mol^{-3})$
273.15	−111.00	7100	0.5
323.15	−70.40	5380	3.8
373.15	−43.54	4490	6.4
423.15	−24.40	3980	9.7
573.15	−10.10	3660	12.8
673.15	9.80	3250	19.5

3. 其他状态方程

实际气体的状态方程常含有物性参数，例如 Van der Waals 方程中含 a 和 b 两个物性参数。一般来讲，方程式中所含的物性参数越多，计算就越繁琐，但往往计算的精度越高，普适性及适用的压力范围也越宽。随着计算机日益广泛的应用，人们已不再计较计算工作量的大小，主要着眼于提高计算的精度。下面再介绍几个常用的状态方程：

(1) R-K(Redlich-Kwong)方程

$$\left[p + \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{0.5}}\right](V_m - b) = RT \tag{1-14}$$

其中，a 和 b 为物性参数。它们的值与 Van der Waals 常数不同。R-K 方程可在非常宽的

T,p 范围内使用。

(2) Berthelot(贝塞罗)方程

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{TV_m^2} \tag{1-15}$$

(3) Beattie(贝蒂)方程

$$V=(\alpha+\beta)(1-\varepsilon)-\frac{A}{RT} \tag{1-16}$$

式中

$$\alpha=\frac{RT}{p},\quad \beta=B_0\left(1-\frac{b}{a}\right),\quad \varepsilon=\frac{c}{aT^3},\quad A=A_0\left(1-\frac{a}{\alpha}\right)$$

其他类似的状态方程还有很多,其中有些确实具有各自的特点和长处。但它们普遍的问题是普适性不高,计算的精确度较差,有的甚至计算过于繁琐。总之,至今尽管实际气体的状态方程众多,但还没有哪一个让人们用起来得心应手,迫切需要普适性高,精确度高,计算简单,使用方便的公式来满足实际生产和科学研究的需要。

1.2.3　对比状态原理

1869 年 Andrew(安德鲁)通过实验研究了 CO_2 气体的液化过程。将一定量的 CO_2 气体装入一个带有活塞的容器中,如图 1-7 所示,在一定温度下,测量不同体积时容器内的压力,然后再改变温度进行同样的测量,于是便得到各温度下 CO_2 的 p-V_m 等温线,如图 1-8 所示。在较低的温度下,如 286.25K,起初 CO_2 气体的压力随体积压缩而逐渐增加,如图中曲线 HA。当压力增大到 5.066MPa 时,容器中开始出现液态 CO_2,显然图中 A 点所对应的体积是该温度时饱和 CO_2 气体的摩尔体积。活塞继续缓慢下移,容器中的液态 CO_2 逐渐增加而气体逐渐减少,但容器的压力却保持 5.066MPa 不变,直至 B 点 CO_2 全部变成液体为止,在图上形成水平直线 AB。B 点所对应的体积是该温度下饱和 CO_2 液体的摩尔体积。然后再继续压缩,则液态 CO_2 的压力急剧升高,图上 BM 是一条很陡的曲线,这反映了液体的难于压缩性。

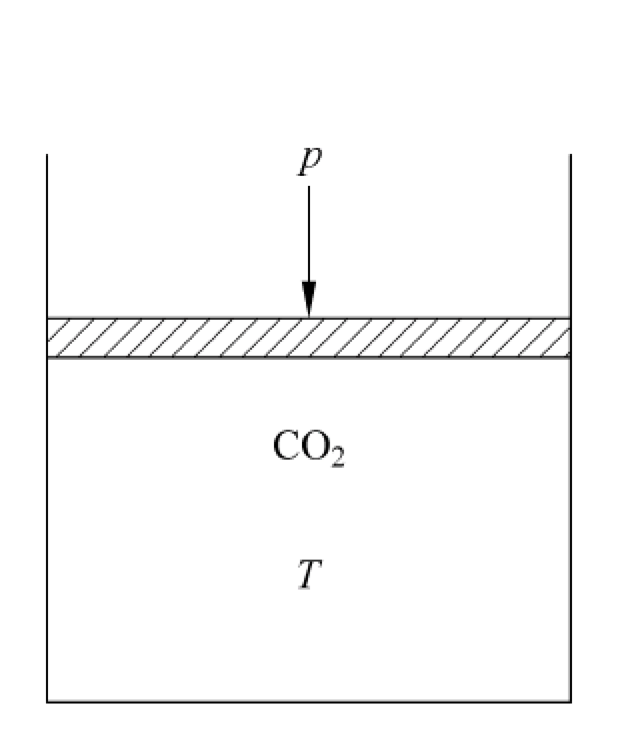


图 1-7　CO_2 的等温压缩实验

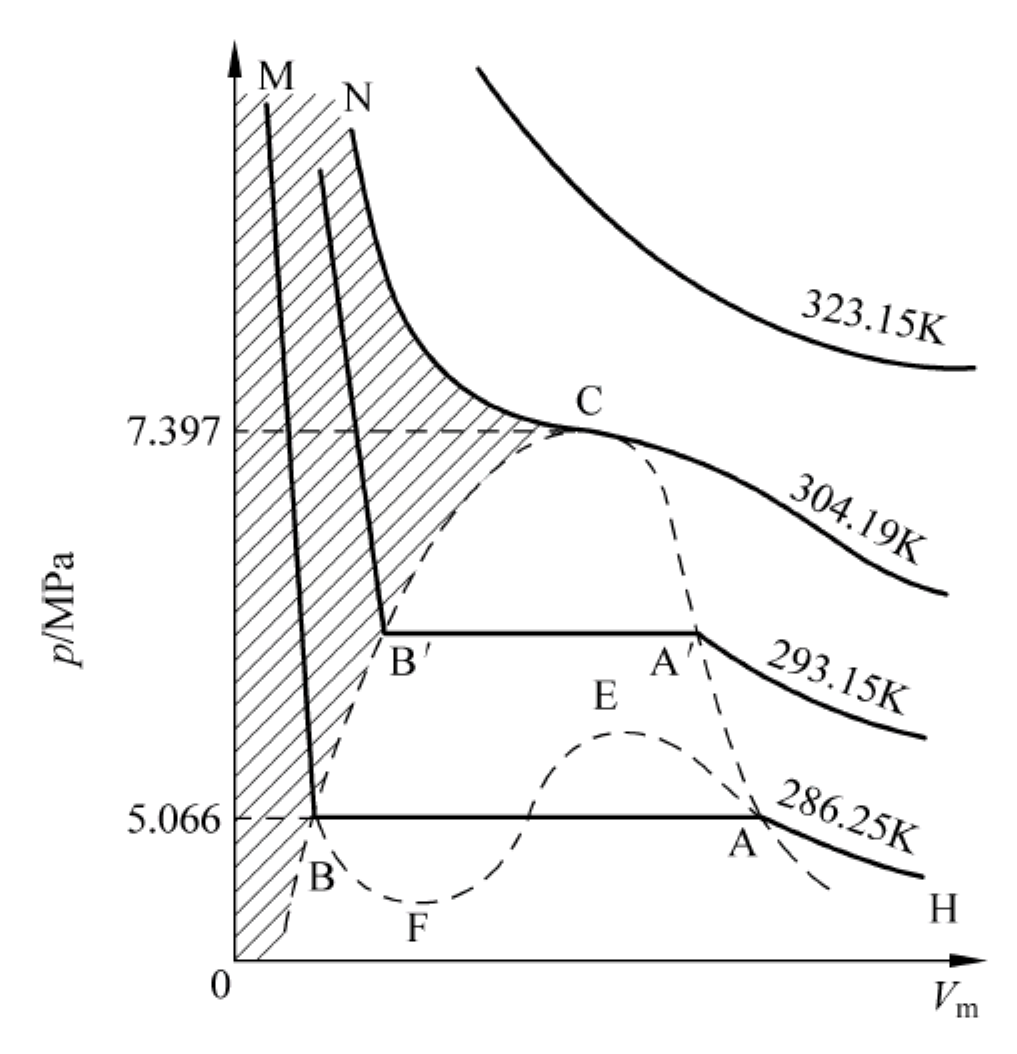


图 1-8　CO_2 的 p-V_m 等温线

水平直线AB上的每一个点都代表在286.25K时CO_2液体和CO_2气体共存的状态,它们对应着同一个压力,即5.066MPa。人们把这个压力称做CO_2在286.25K时的饱和蒸气压。任何液体(甚至固体)都有饱和蒸气压,是指在一定条件下,能与液体平衡共存的它的蒸气的压力,通常也称做蒸气压。蒸气压是液体的属性,它代表液体气化的难易程度。在指定温度下不同的液体相比,蒸气压越大,表明这种液体越容易挥发。同一种液体,其蒸气压决定于液体所处的状态,主要决定于液体的温度。温度升高,则蒸气压增大。当液体的蒸气压等于外压时,在液体内部便出现剧烈气化现象,称为沸腾。就是说,在正常沸点时,液体的蒸气压恰等于101.325kPa。

由于在较高温度下有较高的蒸气压,随温度升高,p-V_m等温线上的水平直线部分便逐渐向上移动。同时由于共存的CO_2气体与液体之摩尔体积随温度升高逐渐接近,水平直线变短,如图1-8中293.15K时的A′B′。若实验温度为304.19K,当压缩到7.397MPa时,出现气、液不分的浑浊现象,此时CO_2气体与液体的摩尔体积恰好相同,即水平线的两个端点合并为一点C。再继续压缩,则变为CO_2液体。可见7.397MPa是在304.19K时使CO_2气体液化所需的最小压力。当温度高于304.19K时,虽然在不同压力范围内CO_2气体对于理想气体行为的偏离情况不同,但无论加多大压力也不会使其液化。于是304.19K便是CO_2能够液化的最高温度,称做CO_2的临界温度。每一种气体都有各自的临界温度。因为临界温度是气体能够液化的最高温度,要使某气体液化,必须将温度降到其临界温度以下方有可能,即在临界温度以下用高于蒸气压的压力将气体压缩便会使气体液化。在临界温度时,气体液化所需的最小压力叫做临界压力,例如CO_2的临界压力为7.397MPa。在临界温度及临界压力时气体的状态,叫做气体的临界点,临界点所对应的摩尔体积叫做临界体积。临界温度、临界压力和临界体积,分别用符号T_c,p_c,V_c表示,称临界参数。气体的临界参数,特别是V_c,是难于精确测定的。表1-3列出了一些气体的临界参数。各种物质如何趋近临界点以及它们在临界点附近所表现出的奇特行为对于理论发展和实际应用都有重要意义,因而临界现象在近些年来已成为一个十分活跃的研究领域。

表1-3 一些气体的临界参数

气体	T_c/K	p_c/MPa	$V_c\times10^5$/($m^3\cdot mol^{-1}$)
H_2	33	1.30	6.50
He	5.3	0.229	5.76
CH_4	190.2	4.62	9.88
NH_3	405.6	11.30	7.24
H_2O	647.2	22.05	4.50
CO	134.0	3.55	9.00
N_2	126.1	3.39	9.00
O_2	153.4	5.04	7.44
Ar	150.7	4.87	7.71
CO_2	304.2	7.397	9.57

图1-8中的帽形虚线是将各等温线中水平部分的端点依次相连而得。这样便把坐标平面分成三个部分,分别代表容器中的CO_2呈现不同的聚集状态。帽形区内代表CO_2的气体与液体平衡共存。帽形区之左且在CN线之下的区域代表CO_2液体。其余部分代表CO_2气体。

1881 年 Van der Waals 将其方程与 Andrew 的实验结果进行对比。在一定温度下，给定 CO_2 的 V_m 由方程算出 p。结果表明，在各种温度下，Van der Waals 方程的计算结果与实验的 p-V_m 等温线基本吻合。只是在帽形区内二者差异颇大。方程算出的不是水平直线而是"～"形曲线。如图 1-8 中的虚线 AEFB 所示。

在临界温度 304.19K 时，由 Van der Waals 方程绘制的曲线与实验结果都说明，临界点 C 是等温线上的拐点，所以

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c}=0 \tag{1-17}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c}=0 \tag{1-18}$$

若将 Van der Waals 方程写成

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$$

则以上两式为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c}=\frac{-RT_c}{(V_c-b)^2}+\frac{2a}{V_c^3}=0 \tag{1-19}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c}=\frac{2RT_c}{(V_c-b)^3}-\frac{6a}{V_c^4}=0 \tag{1-20}$$

此二方程与临界点处的 Van der Waals 方程本身构成方程组

$$\begin{cases}\dfrac{-RT_c}{(V_c-b)^2}+\dfrac{2a}{V_c^3}=0\\[2ex]\dfrac{2RT_c}{(V_c-b)^3}+\dfrac{6a}{V_c^4}=0\\[2ex]\left(p_c+\dfrac{a}{V_c^2}\right)(V_c-b)=RT_c\end{cases}$$

若把这个方程组视为关于 a，b，R 的三元方程组，解得

$$a=3p_cV_c^2,\quad b=\frac{1}{3}V_c,\quad R=\frac{8}{3}\;\frac{p_cV_c}{T_c}$$

将些结果代入 Van der Waals 方程并整理得

$$\left[\frac{p}{p_c}+\frac{3}{(V_m/V_c)^2}\right]\left(\frac{V_m}{V_c}-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\;\frac{T}{T_c} \tag{1-21}$$

其中 T/T_c，p/p_c 和 V_m/V_c 分别为气体的温度、压力和体积与相应临界参数的比值，分别称做对比温度 T_r、对比压力 p_r 和对比体积 V_r。于是式(1-21)可写成

$$\left(p_r+\frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}T_r \tag{1-22}$$

式(1-22)称为 Van der Waals 对比方程。除对比参数之外，其中不再含有任何与物性有关的常数，所以是反映 Van der Waals 气体普遍化规律的状态方程，故也称为普遍化 Van der Waals 方程。

对比方程是由 Van der Waals 方程经过纯数学处理后得来的，所以与 Van der Waals 方程相比其普适性及计算的精度不会有任何提高。从这点来讲，式(1-22)没有任何实用价值，与其用它来进行实际气体计算，还不如用 Van der Waals 方程本身。但是对比方程给人们

带来了新的启示。后来发现，其他一些实际气体状态方程也常常可以化成只含对比参数的形式。这些对比方程告诉人们，实际气体的对比参数之间存在着一定的函数关系

$$f(T_r, p_r, V_r) = 0 \tag{1-23}$$

此式表明，各种不同的气体(后来发现，有些液体也是如此)只要处在相同的对比温度和对比压力下，就有相同的对比体积，称这些物质处在相同的对比状态。若某气体的对比参数等于1，说明该气体处在临界点，所以对比参数与1偏离的大小可以代表气体现在所处的状态与临界点的偏离程度。对比参数越远离1，则气体的状态越远离它的临界点。处在相同对比状态的各种气体，说明它们与各自临界点的偏离程度相同。

进一步的实验表明，许多物质，当它们处于相同的对比状态时便具有相近的物性，如热容、粘度、折射率、膨胀系数等，这个定律就叫做对比状态原理。对比状态原理只是一个近似的规律，实验发现，组成、结构、分子大小越是相近的物质，就越能较好地服从对比状态原理。尽管它是近似规律，但在工程上常利用这一规律，通过实验将许多物性表示成比对状态的函数，这类公式虽然计算结果不是十分准确，但往往为工程设计带来极大的方便。

1.2.4 用压缩因子图计算实际气体

尽管目前已经发现许多实际气体的状态方程，但它们的普适性都不很高。于是人们便想，能否像理想气体状态方程一样寻找一个适用于所有实际气体的状态方程呢？后来有人建议，将理想气体状态方程进行校正便可以达到目的。即对于任意实际气体，可将其状态方程写成

$$pV_m = ZRT \tag{1-24}$$

或

$$pV = ZnRT \tag{1-25}$$

其中校正因子 Z 反映实际气体对理想气体的偏差。任何理想气体 $Z=1$。实际气体的 Z 值越远离1，说明它对理想气体的行为偏差越大。

由式(1-25)得

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{V}{nRT/p}$$

其中 V 为实际气体在温度 T 及压力 p 时的体积，而 nRT/p 则为如果气体是理想气体的话，它在 T，p 时所应具有的体积，用 $V_{理}$ 表示，于是上式可写成

$$Z = \frac{V}{V_{理}} \tag{1-26}$$

式(1-26)告诉我们，气体的校正因子可以看做气体的体积与同温同压下理想气体的体积之比。如果 $Z>1$，表明气体的实际体积大于同温同压下理想气体的体积，表示与理想气体相比，该气体难于压缩。相反，如果 $Z<1$，则表明该气体具有比同温同压下的理想气体较小的体积，即它比理想气体易于压缩。可见校正因子 Z 的数值，不仅表示气体对于理想气体偏差程度的大小，而且还表示该气体难易压缩的程度，因此，通常称之为压缩因子。

由于压缩因子 Z 的数值反映实际气体对于理想行为的偏差程度，而实际气体的偏差程度又与气体的状态有关，如温度越高，压力越低，气体就越接近理想气体，因此一种气体的 Z 值随气体的状态不同而变化，即 Z 并非气体的特性常数。由此可见，即使对于同一种气体，

其 Z 值也必须根据不同状态具体求取。

由式(1-24)，任一气体在任意状态下的压缩因子为

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

将 p，V_m，T 用相应的对比参数表示，则

$$Z = \frac{(p_r p_c)(V_r V_c)}{R(T_r T_c)}$$

即

$$Z = \frac{p_c V_c}{RT_c} \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} \tag{1-27}$$

其中$(p_c V_c)/(RT_c)$是气体处于临界点时的压缩因子，称临界压缩因子，用符号 Z_c 表示。于是式(1-27)可写成

$$Z = Z_c \cdot \frac{p_r V_r}{T_r} \tag{1-28}$$

此式适用于任意气体。任意一种气体当 $p \to 0$ 时都成为理想气体，即$\lim\limits_{p\to 0} Z = 1$。对式(1-28)两端取极限：

$$\lim_{p\to 0} Z = Z_c \cdot \lim_{p\to 0} \frac{p_r V_r}{T_r} \tag{1-29}$$

即

$$Z_c = 1 / \lim_{p\to 0} \frac{p_r V_r}{T_r} \tag{1-30}$$

对比状态原理 $f(T_r, p_r, V_r) = 0$ 可以写成

$$V_r = F(T_r, p_r)$$

函数 F 对于所有气体（严格说是服从对比状态原理的气体）是同一个函数。两端同乘以 p_r / T_r 得

$$\frac{p_r V_r}{T_r} = \frac{p_r}{T_r} \cdot F(T_r, p_r)$$

右端仍然是对比温度 T_r 和对比压力 p_r 的函数，令其为 $g(T_r, p_r)$，则上式变为

$$\frac{p_r V_r}{T_r} = g(T_r, p_r) \tag{1-31}$$

此式适用于任意气体，即对于所有气体，g 是同一个函数，当 $p \to 0$ 时 g 的极限是一个与气体种类无关的常数 K，即

$$\lim_{p\to 0} \frac{p_r V_r}{T_r} = \lim_{p\to 0} g(T_r, p_r) = K \tag{1-32}$$

将式(1-32)代入式(1-30)得

$$Z_c = \frac{1}{K} \tag{1-33}$$

这就告诉我们，各种不同的气体，它们的临界压缩因子都是相同的，都等于 $1/K$。表 1-4 列出了一些气体的 Z_c 值，这些气体都是遵守对比状态原理的气体。由表中看出，它们的 Z_c 直接近 0.29。将式(1-33)、式(1-31)代入式(1-28)，便得到任意气体的压缩因子

$$Z = \frac{1}{K} \cdot g(T_r, p_r)$$

此式也可写成

$$Z = G(T_r, p_r) \tag{1-34}$$

此式说明,处在相同对比状态的各种气体,具有相同的压缩因子。也就是说,各种不同气体如果处在与各自临界点相同偏离的状态,则它们对于理想气体的偏差程度是相同的。为了将式(1-34)的函数定量化,科学家们用30多种气体做了大量实验,根据实验结果计算出各 T_r,p_r 下的 Z 的平均值,绘成图1-9。该图称为普遍化压缩因子图。图中的每一条曲线都是一条等对比温度线,它代表在同一对比温度下 Z 随对比压力的变化关系。对于横坐标上同一个对比压力所对应的不同曲线上的各点,则代表在同一对比压力下 Z 随对比温度的变化关系。当 $p_r \to 0$(即 $p \to 0$)时,各对比温度度下的 Z 都趋近于1,即服从理想气体状态方程。

表1-4　一些气体的 Z_c

气体	Ne	Ar	CH_4	CF_4	N_2	O_2	CO
Z_c	0.31	0.29	0.29	0.28	0.29	0.29	0.30

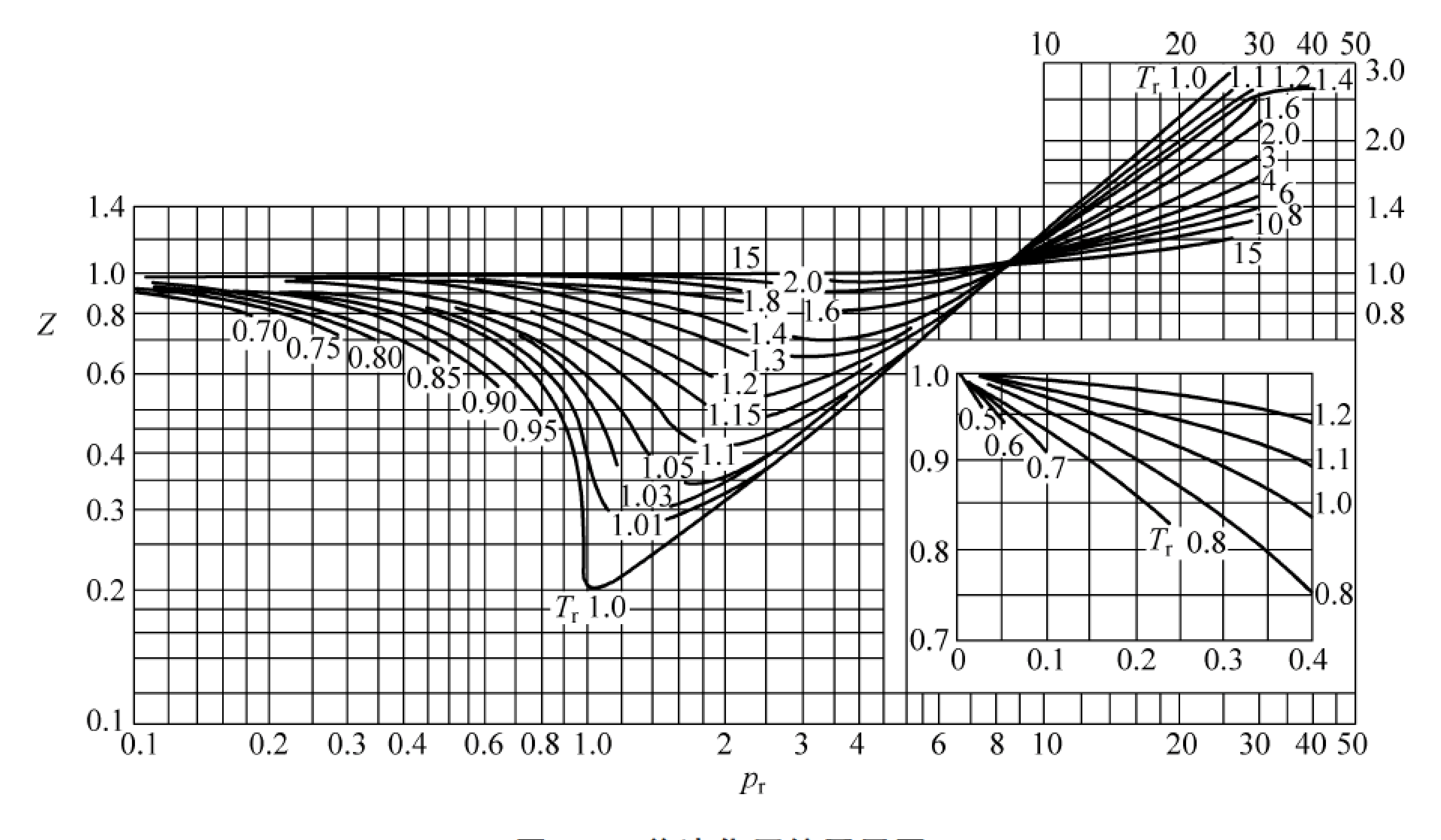


图1-9　普遍化压缩因子图

只要查得实际气体的临界参数,就可计算出在某一确定状态下它的对比参数,然后利用普遍化压缩因子图,根据对比参数值从图上查出相应的 Z 值,再代入式(1-25),即可得到实际气体的 p,V,T 关系。工程上所用的压缩因子图有20多张,以分段图最为准确。从而为实际气体的计算提供了方便。

例1-3　用压缩因子计算185K,4.529MPa下,1mol O_2 的 V。

解: 由表1-3查得 O_2 的 T_c=153.4K,p_c=5.04MPa,则对比参数为

$$p_r = \frac{4.529}{5.04} = 0.90, \quad T_r = \frac{185}{153.4} = 1.20$$

由压缩因子图上查得在 T_r=1.20的等对比温度线上横坐标为0.90时所对应的纵坐标为0.83,即在该对比状态下 Z=0.83,所以

$$V=\frac{ZnRT}{p}$$
$$=\frac{0.83\times 8.314\times 185}{4.529\times 10^{6}}\mathrm{m}^{3}$$
$$=2.82\times 10^{-4}\mathrm{m}^{3}$$

例 1-4　10mol CH_4(g)装入一容积为 $1.66\times10^{-3}\mathrm{m}^3$ 的容器中,测得压力为 14.186MPa。试求其温度。

解:由表 1-3 查得 CH_4 的 $T_c=190.2\mathrm{K}$,$p_c=4.62\mathrm{MPa}$,于是

$$p_r=\frac{14.186\times 10^{6}}{4.62\times 10^{6}}=3.07$$

在该对比压力下由压缩因子图查得 Z 值与 T_r 的关系如下:

$$\left.\begin{matrix} T_r & 1.3 & 1.4 & 1.6 & 1.8 \\ Z & 0.64 & 0.72 & 0.83 & 0.94 \end{matrix}\right\} \tag{A}$$

又因

$$Z=\frac{pV}{nRT}$$
$$=\frac{14.186\times 10^{6}\times 1.66\times 10^{-3}}{10\times 8.314\times (190.2T_r)}$$
$$=\frac{1.489}{T_r} \tag{B}$$

可见 Z 与 T_r 的关系既要满足关系 A,同时还要满足关系式 B。在坐标 Z-T_r 上分别画出 A 和 B 所对应的两条曲线,如图 1-10 所示。交点对应的 T_r 即为题解:

$$T_r=1.69$$

所以

$$T=T_rT_c$$
$$=1.69\times 190.2\mathrm{K}$$
$$=321\mathrm{K}$$

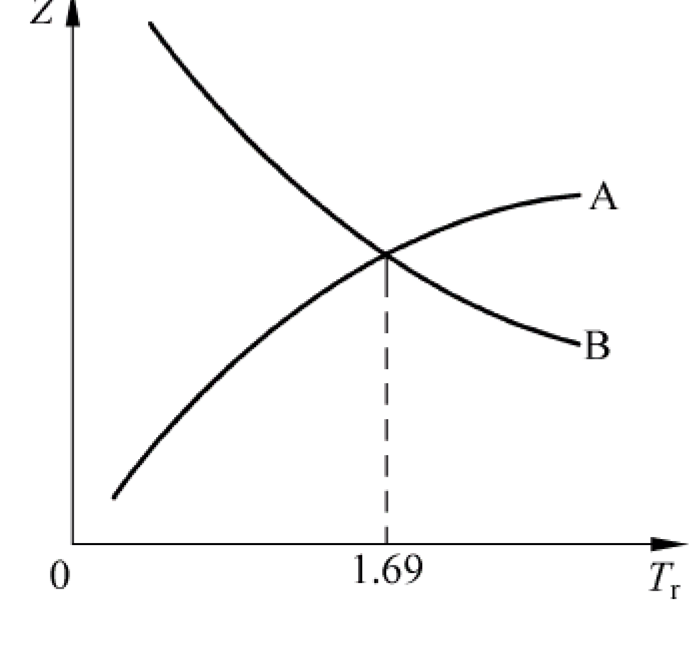


图 1-10　例 1-4 图示

例 1-5　已知 CH_3OH(g)的 $T_c=513.1\mathrm{K}$,$p_c=7.954\mathrm{MPa}$,今将 1.104mol 的气体装入一体积为 $8.00\times10^{-4}\mathrm{m}^3$ 的容器中,求当容器温度保持在 623.2K 时,该气体的压力为多少?

解:$T_r=T/T_c=623.2/531.1=1.21$

甲醇气体的状态必在压缩因子图上 $T_r=1.21$ 的那条等对比温度线上,另外

$$Z=\frac{pV}{nRT}=\frac{(7.954\times 10^{6}p_r)\times 8.00\times 10^{-4}}{1.104\times 8.314\times 623.2}=1.112p_r$$

即此气体的压缩因子与 p_r 要满足 $Z=1.112p_r$,因为此气体状态既要在 $T_r=1.21$ 等对比温度线上同时又要满足关系 $Z=1.112p_r$。于是可在压缩因子图上画出直线 $Z=1.112p_r$,该直线与 $T_r=1.21$ 曲线的交点所对应的 p_r 值为 0.762。所以

$$p = p_r p_c = 0.762 \times 7.954\text{MPa} = 6.08\text{MPa}$$

此题也可用试差法求解。先设一压力值，求出 p_r 和 T_r，由压缩因子图上查得相应的 Z，便可计算出 V。将计算结果与实际体积比较，根据偏差情况，赋予压力新的数值，再重新计算 V 值。照此办法，直到计算出的 V 值与实际体积相等为止。这也是工程上常用的方法。

由于对比状态原理是一个近似规律，所以用压缩因子图进行实际气体计算也只能得到近似结果。但因为压缩因子图是在大量气体实验基础上得来的，因此与一般实际气体状态方程相比，压缩因子图法的普适性较高。表 1-5 列出了在 1.01325×10^8 Pa 时，用不同方法计算出的 N_2 的 pV_m/RT 值。

表 1-5　1.01325×10^8 Pa 时 N_2 的 $\frac{pV_m}{RT}$ 值

温度/K		273.15	323.15
实验值		2.0632	1.9285
按理想气体方程计算	计算值	1.000	1.000
	误差/%	−51.5	−48.1
按 Van der Waals 方程计算	计算值	2.426	2.182
	误差/%	17.6	13.1
用压缩因子图计算	计算值	2.10	1.95
	误差/%	1.7	1.1

利用压缩因子图估算实际气体的性质是一种常见的简便方法。实践表明，压缩因子图对于除了 H_2 和 He 以外的其他气体都适用。而 H_2 和 He 的对比温度和对比压力需按如下定义后才能适用：

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8\text{K}} \tag{1-35}$$

$$p_r = \frac{p}{p_c + 8\times101.325\text{Pa}} \tag{1-36}$$

习题

1-1　干燥空气中的主要成分(体积分数)为 N_2 0.7803，O_2 0.2099，Ar 0.0093，CO_2 0.0003。如果总压为 101325Pa，求各气体的摩尔分数和各气体的分压。

1-2　400K 时，在 0.040m^3 的容器中充入 1mol AB(气体)若在该温度下有 10%的 AB 以下式分解：

$$\text{AB} \longrightarrow \text{A} + \text{B}$$

试计算容器中的压力。

1-3　水平放置两个体积相同的球形烧瓶，中间用细玻璃管连通，形成密闭的系统，其中装有 0.7mol H_2。开始两球温度均是 300K，压力为 0.5×101325Pa。今若将其中一球浸入 400K 的油浴中，试计算此时瓶中的压力及两球中各含 H_2 的物质的量。

1-4　外推法求 R，已知 1g 氧在 273.2K 时的 p 和 pV 数据如下：

p/Pa	2.5×10^4	5.1×10^4	7.6×10^4	10.1×10^4
pV/J	70.9571	70.9410	70.9247	70.9256

1-5　假定空气中 N_2 和 O_2 的体积分数分别为 0.79 和 0.21，试求相对湿度为 60％时，在 298.15K，101325Pa 下，潮湿空气的密度为多少？已知 298.15K 时水的饱和蒸气压为 3168Pa。

1-6　证明

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{(\partial p/\partial T)_V}{(\partial V/\partial T)_p}$$

1-7　定义膨胀系数 α、压力系数 β 和压缩系数 κ 分别为

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,\quad \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,\quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

(1) 证明 $\alpha=\kappa\beta p$；

(2) 试求理想气体和 Van der Waals 气体的膨胀系数和压缩系数。

1-8　一球形容器抽空后重 25.0000g，充以 4℃的水，总重 125.0000g。若改充以 298.2K，1.333×10^4 Pa 的某气体，则总重为 25.0163g，试求该气体的摩尔质量和相对分子质量。

1-9　维利方程为

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B'_2 p + B'_3 p^2 + \cdots$$

或

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \cdots$$

试证明：(1) $B'_2=\dfrac{B_2}{RT}$；(2) $B'_3=\dfrac{B_3-B_2^2}{R^2T^2}$。

1-10　1mol N_2 在 273.2K 时体积为 $70.3\times10^{-6}\mathrm{m}^3$，计算其压力，并将计算结果与实验值 4.053×10^4 kPa 进行比较。

(1) 用理想气体状态方程；

(2) 用 Van der Waals 方程；

(3) 用压缩因子图。

1-11　在 900K，101325Pa 时，SO_3 部分分解为 SO_2 和 O_2，平衡后 $1\mathrm{dm}^3$ 混合气体重 0.94g，求各气体的分压。

1-12　总压 98.659kPa 温度为 25℃的潮湿空气 $1\mathrm{m}^3$，其中水蒸气的分压为 2933Pa，将此空气在定压下冷却到 15℃，水蒸气部分冷凝后分压变为 1693Pa。试求冷却后空气的体积和冷凝水的质量。

1-13　因有少量空气漏入水银柱上方，气压计给出不准确的读数，压力为 100.66kPa 时读出 99.73kPa，压力为 98.66kPa 时读出 98.13kPa。如果气压计的截面积是 $1\mathrm{cm}^2$，试求当气压计读数为 99.73kPa 时气压计水银柱上方的空间是多少？

第2章　热力学第一定律

化学热力学的研究对象是以大量质点(在 10^{20} 以上)构成的宏观整体。它所得出的结论具有高度普遍性和可靠性,但不能用于解释个别粒子的行为,也不能解释微观结构和机理。

化学热力学的学科内容主要由以下三部分组成:

(1) 化学反应以及化学反应所伴随的物理过程中的能量转换。这部分内容大多数学生比较熟悉,在先修课程中或多或少地接触过,通过本课程的学习,将这些知识提高到更高的层次。

(2) 化学反应的方向和限度。

(3) 在平衡状态下,研究对象所遵循的客观规律。这部分内容是前两部分内容对于具体事物的应用。

热力学第一定律的任务是研究上述内容中的能量转换问题。

2.1　基本概念

2.1.1　系统与环境

我们所研究的对象称为系统。系统可以是物质也可以是空间。系统以外的其余部分称为环境。通常所说的环境,指的是在系统之外且与系统有相互作用的部分,因为讨论与系统毫无作用的部分没有什么意义。一般情况下,系统与环境之间存在界面,但在少数情况下,也会遇到二者之间不存在界面的情况。例如在 O_2 和 N_2 的混合物中,若我们以其中的 O_2 为系统,则 N_2 便是环境,此时二者之间并不存在界面。

根据系统与环境的相互关系,可以把系统分为三种:

(1) 敞开系统:与环境既有能量交换又有物质交换的系统。例如正在被加热的一杯水即是敞开系统,因为这杯水与环境交换能量(例如从热源吸热),同时有一些水蒸发掉。

(2) 封闭系统:与环境只有能量交换而无物质交换的系统。这种系统最为多见,其中所含物质的总量不变。一个密闭容器一般属于封闭系统。

(3) 孤立系统:不能以任何方式与环境发生相互作用的系统。显然,孤立系统与环境既无物质交换也无能量交换。应该说明,绝对的孤立系统是不存在的,但在有些情况下适当近似,忽略掉某些次要因素,便可以把系统视为孤立的。如一个保温效果良好的暖水瓶及其内含物便可作为孤立系统。

系统是人为划定的。处理同一个问题时,由于人考虑问题的角度不同,可能选择不同的系统。例如桌子上放一个密闭的铝制容器,其中装有半容器水。通常选整个容器为系统,则为封闭系统。如果以容器中的液体水为系统,则为敞开系统,因为液体水不仅可与环境交换热量而且还可以与液面上的水蒸气交换物质。如果将容器以及它外面的空气选作系统,则为孤立系统。在处理热力学问题时,虽然不同选择系统的方法都可以解决问题,但如何合适

地选择系统,是以解决问题方便为原则的。同样一个实际问题,如果能够合理地划定系统,往往十分有利于问题的处理,否则会人为地造成许多麻烦。因此,在解决热力学问题时,选择合适的系统是首先要解决的问题。

2.1.2　热力学平衡状态

在不改变环境条件的情况下,如果系统的所有性质(如温度、压力、组成等)均不随时间而变化,且当系统与环境脱离接触后不会引起系统任何性质的改变,这时我们认为系统处于热力学平衡状态。不满足这个条件的状态称为非平衡态。

平衡状态是针对一定环境条件而言的,如果改变环境条件,系统的平衡状态一般便被打破。

热力学平衡状态包括以下四方面内容:

(1) 热平衡:如果没有绝热壁存在,系统各部分之间以及系统与环境之间没有温度差别。

(2) 力学平衡:如果没有刚性壁存在,系统各部分之间以及系统与环境之间没有不平衡的力存在。物理化学中一般忽略重力场的影响,于是在系统中压力处处相等。

(3) 相平衡:我们把系统中物理和化学性质完全均匀的那一部分称为一个相。所谓相平衡是指系统中各相的组成与数量均不随时间而变化,即不同相虽然相互接触但宏观上没有物质在相间传递。

(4) 化学平衡:系统组成不随时间而变化,即宏观上化学反应已经停止。当几种物质共存时,如果反应速率很小以致在短期内检测不到化学反应发生,则可近似作为平衡处理。例如在通常情况下 H_2 和 N_2 的混合气体即可近似视为化学平衡系统。

应该指出,系统的性质不随时间改变的状态未必是平衡状态。例如某金属棒两端分别与两个不同的恒温热源接触,则在金属棒内形成稳定热流,其中任一局部区域的性质都不随时间而改变。但由于金属内的温度是不均匀的,所以不处于热平衡;再如在管中稳定流动的液体,其中各处的压力不随时间而改变。但由于液体内压力不均匀,所以不处于力学平衡。由此可见上述的金属棒和液体所处的状态都不是平衡状态,而称为定态。定态不一定是平衡状态。

2.1.3　平衡状态的描述与状态函数

原则上讲,一个系统的状态只能用它的性质及特征来描写,但描写系统状态的方法与学科本身的特点密切相关。经典力学中用组成系统之粒子的坐标与动量或者系统的广义坐标和广义动量描述系统的状态,这是状态的经典力学微观描述法。量子力学中用波函数描述的状态称为量子态,这是状态的量子力学微观描述法。统计力学中用分布律描述系统的状态称为统计态,这是状态的统计描述法。热力学的特点是将含有大量粒子的系统作为一个整体来研究,因此用系统的宏观参量来描述系统的状态,这是状态的热力学描述法,也称为宏观描述法。

用于描述系统热力学状态的宏观参量,例如物质的量 n、温度 T、压力 p、体积 V 等称为系统的状态性质,人们更习惯于称它们为状态函数。根据它们的不同特点,把状态函数分为两类:容量性质和强度性质。容量性质的值与系统中所含物质的量成正比。如果将系统机

械地分成若干部分,则各部分某一容量性质的和即等于系统该容量性质的值。例如,在一定条件下液体水的体积与 H_2O 的物质的量成正比。另一方面,如果将水分成两杯,则水的体积即等于两杯水体积之和,就是说 V 是容量性质。像物质的量、质量、热容等都是容量性质。根据上面的讨论不难看出,在数学上,容量性质是物质的量的一次齐函数。即系统中物质的量扩大 λ 倍,则容量性质便扩大 λ 倍。强度性质是指与物质的量无关,无"加和性"的另一类性质,如温度 T 就属于强度性质,显然系统的温度不等于各部分温度的加和。像压力 p、密度 ρ、摩尔体积 V_m 等即是强度性质。显然,在数学上强度性质是物质的量的零次齐函数。

一个系统的状态函数是相互关联的。众多的状态函数之间并不是相互独立的,一个状态函数改变了,往往影响到其他状态函数使之发生变化。例如系统的温度升高通常会伴随着体积增大、密度减小等变化。由于系统的状态函数相互关联,所以描述系统状态并不需要逐个列出它的全部状态函数。只要指定少数几个的值,其他所有状态函数便有了确定的大小。也就是说,描述系统状态时,几个独立变量的值一旦指定,其他量的值便随之而定。描述系统状态时,将哪几个状态函数作为独立变量可以人为选择。关键问题是一个系统究竟有几个独立变量。这是个十分复杂的问题,热力学告诉人们:对于单组分单相的封闭系统具有两个独立变量。例如 1mol H_2O(蒸汽),若指定其 $T=273.2\text{K}$,$p=101325\text{Pa}$,则其 V 便有确定值 0.02242m^3,ρ 便有确定值 $0.08922\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,其他状态函数如粘度、热容等也随之而定。更普遍一点说,对于不发生化学反应、相变和混合的封闭系统,用两个变量描述状态,最常用的变量是 T,p 或 T,V。

应该指出,一个系统平衡状态的完全描述应包括相态和变量两个方面。例如 1mol 水蒸气,若用符号 $H_2O(T,p)$ 代表状态,它不能清楚地表明系统的情况,因为不知道 H_2O 是气态、液态还是固态,所以通常写作 $H_2O(g,T,p)$,其中 g 是 gas 的缩写,代表相态是气态,这样状态就完全描写清楚了。当然,在不会引起误解时,相态的符号也可省略不写,例如 1mol $H_2(T,p)$。

状态函数仅取决于系统所处的平衡状态,而与此状态的历史无关。一旦系统的状态确定,其所有状态函数便都有唯一确定的值,在数学上称为单值性。若系统由一个状态变化到另一个状态,则状态函数的变化值(也称状态函数变或状态函数增量)仅取决于系统的初末状态,而与具体变化过程无关。系统由 A 状态变化到 B 状态,若遵循两个不同途径 c_1 和 c_2,如图 2-1,则任一状态函数 Y 的增量 ΔY 与变化所遵循的途径无关,即

$$\Delta Y=\int_{c_1(\text{AB})}\text{d}Y=\int_{c_2(\text{AB})}\text{d}Y=Y_\text{B}-Y_\text{A}$$

在数学上,把这种情况叫做 $\text{d}Y$ 的积分与路径无关,有时也称 $\text{d}Y$ 是全微分,也可称 $\text{d}Y$ 的环路积分等于零,这是同一问题的不同说法,因此几种说法是等效的。在物理化学中,则将具有这种性质的函数 Y 称为状态函数。

图 2-1　状态函数的变化值只决定于系统的初末状态

2.1.4　过程与途径

系统由一个状态变化到另一个状态,我们就说它经历了一个过程,变化的具体方式常称为途径。例如一杯水由 10℃升温到 50℃。可以用一个 500℃的热源将其加热;也可以先将

水蒸发，然后将水蒸气升温，而后再冷凝成液态水；还可以用高速搅拌的方式使水温升高。这便是实现同一个状态变化的三种不同途径，也常叫做不同过程。

通过比较系统变化前后的状态差异，可把常见的过程分成三类：

(1) 简单物理过程：系统的化学组成及聚集状态不变，只发生 T,p,V 等参量的改变。所以人们也常将简单物理过程称为 pVT 过程。

(2) 复杂物理过程：这类过程包括相变和混合等。一般说来，这类过程从对系统的描述到过程本身都较上面一种物理过程复杂。

(3) 化学过程：即化学反应。

如果依照过程本身的特点，过程可能有多种多样。下面几种典型过程在热力学中常常用到：

(1) 等温过程：环境温度恒定不变的情况下，系统初态和末态温度相同且等于环境温度的过程，即

$$T_1 = T_2 = T_{环} = 常数 \tag{2-1}$$

其中 T_1,T_2 和 $T_{环}$ 分别代表系统初态温度、末态温度和环境温度。

所谓等温过程，是指式(2-1)中三个等号同时成立的过程。有人认为等温过程是系统温度始终不变的过程，这是一种误解。诚然，在某一过程中如果系统温度始终保持不变，该过程必是等温过程，因为该过程满足式(2-1)要求。但这并非等温过程的全部，这只不过是等温过程的一种特殊情况。例如，在室温条件下，某容器中发生爆炸反应，瞬间内其温度为700K，但最终恢复到室温。这是一个等温过程，但并不是温度始终不变。

(2) 等压过程：外压(即环境压力)恒定不变的情况下，系统初态和末态的压力相同且等于外压的过程，即

$$p_1 = p_2 = p_{外} = 常数 \tag{2-2}$$

其中 p_1,p_2 和 $p_{外}$ 分别代表系统初态压力、末态压力和环境压力。

所谓等压过程是指式(2-2)中三个等号同时成立的过程。有人把等压过程说成是系统压力始终不变的过程。这同样是一种不全面的理解，因为这只是等压过程的一种特殊情况。需要说明的是，在热力学中会遇到 $p_1=p_2$ 的过程，称为初末态压力的相等的过程，还会遇到 $p_{外}=$常数的过程，称为等外压过程，但它们都不可与等压过程相提并论。

(3) 等容过程：系统体积始终不变化的过程。

(4) 绝热过程：系统与环境之间不发生热交换的过程。绝对的绝热过程是不存在的。如果传递的热量很少，例如系统外面包一层绝热性较好的材料，即可作为绝热过程处理。

(5) 循环过程：系统从一初态出发，经过一系列的变化，最终回到初态，称系统经历了一个循环过程。循环过程的初末态是同一个状态。

2.1.5　热量和功

热量，也称做热，是指由于温度不同而在系统与环境之间传递的能量。热用符号 Q 表示。因为热是“传递”的能量，即“交换”的能量，所以不能说系统本身有多少热。热不是系统本身固有的东西，而是系统与环境交换的一部分能量。为了区别传热的方向，必须给 Q 规定一套符号。我们规定：系统吸热为正，即 $Q>0$；系统放热为负，即 $Q<0$。例如，在一过程

中系统放热 10J,则该过程 $Q=-10J$。

系统与环境可以以多种方式传递能量。人们把除热以外,在系统与环境之间传递的一切能量叫做功,用符号 W 表示。我们规定:系统做功为正,即 $W>0$;环境做功为负,即 $W<0$。

系统与环境之间传递能量,必然伴随着系统状态发生变化,因此,只有当系统经历一个过程时,才有功和热。系统处在一个平衡状态时,无功和热可言。也就是说,功和热不是系统的性质,它们与过程紧密地联系着,有过程才可能有功和热,没有过程就没有功和热。所以 W 和 Q 不是状态函数而是过程量。如果经历不同的过程(也称不同途径),系统由状态 A 到达状态 B,一般来说,各种过程的功和热都互不相等,因此 W 和 Q 与过程有关,是过程的函数。这一点是过程量 W 和 Q 与状态函数增量的根本区别。

由以上讨论可知,功和热不是系统本身的能量,而是系统与环境之间能量传递的方式。功的具体形式虽然多种多样,但它们在本质上是等价的。经验表明,各种形式的功在原则上能无代价地完全相互转化,而且只要在过程中无摩擦,它们都可以通过适当的装置使一物体在重力场中升降,从而改变该物体的势能。由此可见,功所代表的是一种机械有序的能量传递,在宏观上可用机械装置进行控制。热是由于温差而在系统与环境之间引起的能流,它是在分子水平上的能量传递,使系统的无序程度改变,它在宏观上不能用任何机械装置加以控制,所以功和热是两种不同的能量传递方式,两者在量上可以相互量度,但它们在本质上是不相同的。关于这一点我们将在下一章讨论,因为它是热力学第二定律的基础。

2.2 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律。它的表述形式很多,例如一种说法为:孤立系统中能量的形式可以转化,但能量总值不变。还有一种说法是:第一类永动机是不可能造成的。所谓第一类永动机,就是一种不消耗任何燃料而能不断循环做功的机器。不论哪一种表述,它们都是等价的,从本质上反映了同一个规律:能量不可能自生,也不可能自灭。能量守恒原理,是人们经过长期的实践,总结了大量失败的教训和成功的经验之后才认识到的,它是具有普遍意义的自然规律之一。100 多年以前,有许多人曾一度热衷于设计制造第一类永动机,结果无一例外的以失败而告终,这就最有力地证明了使能量无中生有是一种梦想。至今还没有发现一件违背能量守恒原理的事实。把能量守恒原理应用于宏观热力学系统,就形成了热力学第一定律。

2.2.1 内能是状态函数

一个宏观系统是具有能量的。如果它在进行宏观运动,则具有动能;在外场作用下它具有势能。这两种能量统称为机械能,它们已在普通物理学的力学部分中研究过。但除此之外,系统内部还具有能量,例如在一个静止的容器中存放的某些物质在适当条件下可能发生剧烈化学反应而放出大量的热,一个静止的地雷会因为一个小的“扰动”而爆炸。这就说明,除了宏观的机械能以外,系统内部还具有能量。我们把系统内部所包含的一切能量称为内能(也叫热力学能),用符号 U 表示。这样,系统的能量共包括三部分:

$$\text{系统的总能量}\begin{cases}\text{动能}\\ \text{势能}\\ \text{内能}\end{cases}$$

物理化学中讨论的系统，一般都是静止的，通常也不存在外场。虽然重力场一直存在，但在一个容器中发生化学反应前后，势能是不改变的，因为一般情况下反应容器并不改变它的空间位置，因此，物理化学中不考虑动能和势能，所说系统的能量一般是指系统的内能。

内能包括系统内部所有粒子具有能量的总和，具体包括分子平动的平动能、分子转动的转动能、振动能、分子之间的作用势能、电子运动的能量以及核运动的能量等等。

不难理解，处于一个确定状态的系统必有确定的能量，因此内能是状态函数。在一定条件下 2mol $H_2O(l)$所具有的能量是 1mol $H_2O(l)$具有能量的 2 倍，即内能是容量性质。对于物质的量确定的封闭系统：

$$U = f(T,V)$$

则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

是全微分。

内能的绝对值是不可知的。它包括系统内部的所有能量，随着人们对微观世界认识的不断深入，还会出现新的微观粒子和新的运动形式，因此欲用计算的方法求得 U 的绝对值是不可能的，而且至今也没有一台设备能够直接测量系统中所含全部能量的数值，但是，幸运的是，我们对于系统中究竟蕴藏着多少能量不感兴趣，需要知道的是在一个过程中系统能量变化了多少，即 ΔU(称内能变)。在统计力学中，常把 0K 时的能量当做零，这样一来，其他任意状态下的能量 U 实际上只是与 0K 时能量的差值。不论内能的零点如何人为指定，对于求算系统两个状态间的 ΔU 是毫无影响的。

2.2.2　封闭系统热力学第一定律的数学表达式

对于一个封闭系统，热和功是系统与环境之间的两种能量传递形式。如果系统吸收热量 Q，则使其内能有同值的增加；如果系统做功 W，则使其内能有同值的减少，所以系统的内能变与功和热的关系可写成

$$\Delta U = Q - W \tag{2-3}$$

对于一个微小的状态变化为

$$dU = \delta Q - \delta W \tag{2-4}$$

式(2-3)和式(2-4)便是热力学第一定律的数学表达式。它们只能适用于非敞开系统，因为敞开系统与环境可以交换物质，物质的进入和外出必然伴随着能量的增减。我们说热和功是能量的两种传递形式，显然这种说法对于敞开系统没有意义。因为我们遇到的绝大多数系统是封闭系统，因此可以说表达式(2-3)和式(2-4)具有普遍意义。

式(2-4)中 dU 表示微小过程的内能变化，而 δQ 和 δW 则分别为微小过程的热和功。它们之所以采用不同的符号，是为了区别 dU 是全微分，而 δQ 和 δW 不是微分。或者说 dU 与过程无关而 δQ 和 δW 却与过程有关。例如系统由状态 A 分别经历两个不同过程 Ⅰ 和 Ⅱ 到达状态 B，则由第一定律：

$$\Delta U_{\mathrm{I}} = U_{\mathrm{B}} - U_{\mathrm{A}} = Q_{\mathrm{I}} - W_{\mathrm{I}}$$
$$\Delta U_{\mathrm{II}} = U_{\mathrm{B}} - U_{\mathrm{A}} = Q_{\mathrm{II}} - W_{\mathrm{II}}$$

不难看出 $\Delta U_{\mathrm{I}} = \Delta U_{\mathrm{II}}$，这说明 ΔU 与过程无关。另一方面，虽然 $Q_{\mathrm{I}} - W_{\mathrm{II}} = Q_{\mathrm{II}} - W_{\mathrm{II}}$，但我们没有理由说 $Q_{\mathrm{I}} = Q_{\mathrm{II}}$，$W_{\mathrm{I}} = W_{\mathrm{II}}$。事实上，在一般情况下 $Q_{\mathrm{I}} \neq Q_{\mathrm{II}}$，$W_{\mathrm{I}} \neq W_{\mathrm{II}}$。

例 2-1 某干电池做电功 100J，同时放热 20J，求其内能变。

解：据题意 $W=100\mathrm{J}$，$Q=-20\mathrm{J}$，所以

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - W \\ &= (-20\mathrm{J}) - 100\mathrm{J} = -120\mathrm{J}\end{aligned}$$

即，在这个过程中，电池的能量减少了 120J。

需要注意的是，我们把在系统与环境之间传递的除热以外的一切能量都叫做功，这里功是广义的。功有许多种，如电功、机械功等，而式(2-3)和式(2-4)中的 W 和 δW 应该是功的全部，而不是特指的某一种功。如果系统与环境之间存在着多种功，在应用表达式时应把它们全部减去。

在热力学中总是把系统作为整体来研究的。不管热还是功，都是指在系统与环境的界面处传递的能量。至于系统的不同部分之间传递的能量，热力学中不予考虑，因为它们与系统的内能变化无关。这一点应该引起大家的注意。

因为系统初末态的内能不像温度那样可以直接测量，所以系统的内能变往往需要通过功和热进行计算。下面我们分别讨论功和热的计算。

2.3 功的计算

2.3.1 功的分类

热力学中，功的形式是多种多样的。例如，系统的体积改变时克服外力所做的功称为体积功，电流通过导体时要做电功，液体克服其表面张力而改变其表面积时所做的表面功，发光的系统也在做功，等等，但最常遇到的是体积功，因为在科学研究和生产活动中，系统的体积常常变化，例如液体气化伴随着体积增大，有气体参加的化学反应在反应前后一般发生较大的体积变化，因此，我们把众多形式的功分为两大类：一类叫体积功，另一类是除体积功以外的其他所有形式的功，称为非体积功。体积功最为普遍，本节将讨论体积功的计算，并且在讨论体积功的同时引出热力学中一个至关重要的概念——可逆过程。

2.3.2 体积功的计算

如果系统与环境之间有界面，系统的体积变化时，便克服外力做功。将一定量的气体装入一个带有理想活塞(无重量、无摩擦)的容器中，如图 2-2 所示，活塞上部施加外压 $p_{外}$。当气体膨胀微小体积 $\mathrm{d}V$ 时，活塞便向上移动微小距离 $\mathrm{d}l$，此微小

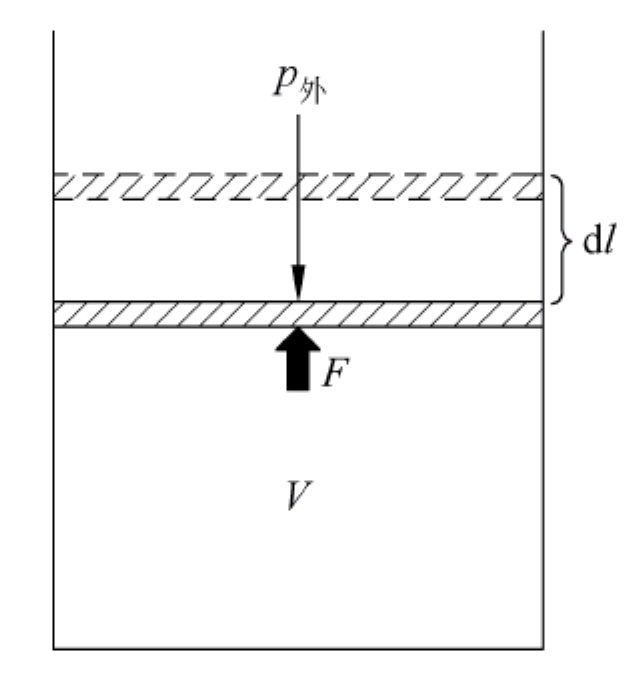


图 2-2 体积功的计算

过程中气体克服外力所做的功等于作用在活塞上的推力 F 与活塞上移距离 $\mathrm{d}l$ 的乘积：

$$\delta W = F\mathrm{d}l$$

因为我们假设活塞没有重量和摩擦，所以此活塞实际上只代表系统与环境之间可以自由移动的界面。因此推力 F 实际上作用于环境，而由 $p_{外}$ 产生的外力则作用于系统，两者属于作用力与反作用力。根据牛顿第三定律，这两个作用力大小相等，若 A 代表活塞的面积，则 $F=p_{外}A$。于是

$$\delta W = p_{外} A\,\mathrm{d}l$$

即

$$\delta W = p_{外}\,\mathrm{d}V \tag{2-5}$$

式(2-5)告诉我们，如果系统体积膨胀，即 $\mathrm{d}V>0$，则 $\delta W>0$，表示系统做功。相反，如果系统被压缩，体积缩小，$\mathrm{d}V<0$，则 $\delta W<0$，表示环境做功。这与我们在前面所规定功的符号一致。如果系统发生明显的体积变化(V_2-V_1)，则

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{外}\,\mathrm{d}V \tag{2-6}$$

式(2-5)和式(2-6)是计算体积功的基本公式。式中的压力 $p_{外}$ 是指环境的压力。由牛顿第三定律，在数值上 $p_{外}$ 等于在系统与环境界面处系统一侧的压力。但在实际的体积变化过程中，系统不处于力学平衡，因此界面处的压力无法进行具体测量和描述，而环境压力 $p_{外}$ 能够实际测量，且不论系统是否处于力学平衡它时刻都有确定的值。

对于恒外压过程，$p_{外}=$常数，式(2-6)变为

$$W = p_{外}(V_2-V_1) = p_{外}\Delta V \tag{2-7}$$

对于等压过程，式(2-7)可写成

$$W = p\Delta V \tag{2-8}$$

其中 p 是系统初态及末态的压力。

对于等容过程，$\mathrm{d}V=0$，则由式(2-6)得

$$W = 0 \tag{2-9}$$

即等容过程无体积功，这是由体积功的定义所决定的。

只有当系统与环境之间存在界面或可以人为地设想界面时，才能够计算体积功。如图 2-3，容器中装有 O_2 和 N_2，中间有隔板隔开。当把隔板去掉后，两种气体便会自动混合。如果我们选 O_2 为系统，则在混合过程中系统的体积由 $V(O_2)$变为$[V(O_2)+V(N_2)]$，在这个体积变化过程中，由于 O_2 与作为环境的 N_2 之间不存在界面，所以无法计算体积功。如果我们以整个容器中的气体为系统，则上述混合过程是一个功等于 0 的过程。是否有利于功的计算，是选择系统时要考虑的因素之一。

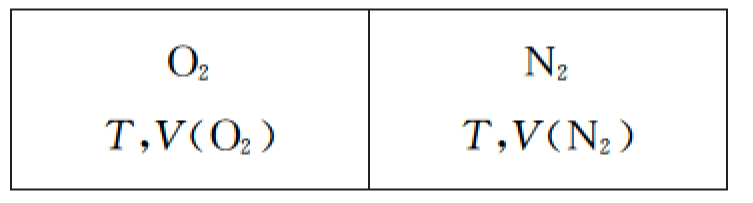


图 2-3　关于计算功的说明

2.3.3　功与过程

功是过程量，与过程有关。下面通过一个具体例子说明各种过程功的计算以及功对于过程的依赖关系。

一个带有理想活塞的容器中装有一定量的理想气体，在温度 T 时压力为 4kPa，体积为

$6m^3$。在等温情况下让其膨胀到压力为 1kPa,系统的初末状态如图 2-4 所示。图中活塞上面的每一个砝码各代表 1kPa 的外压。等温膨胀过程可遵循下列不同途径来实现。

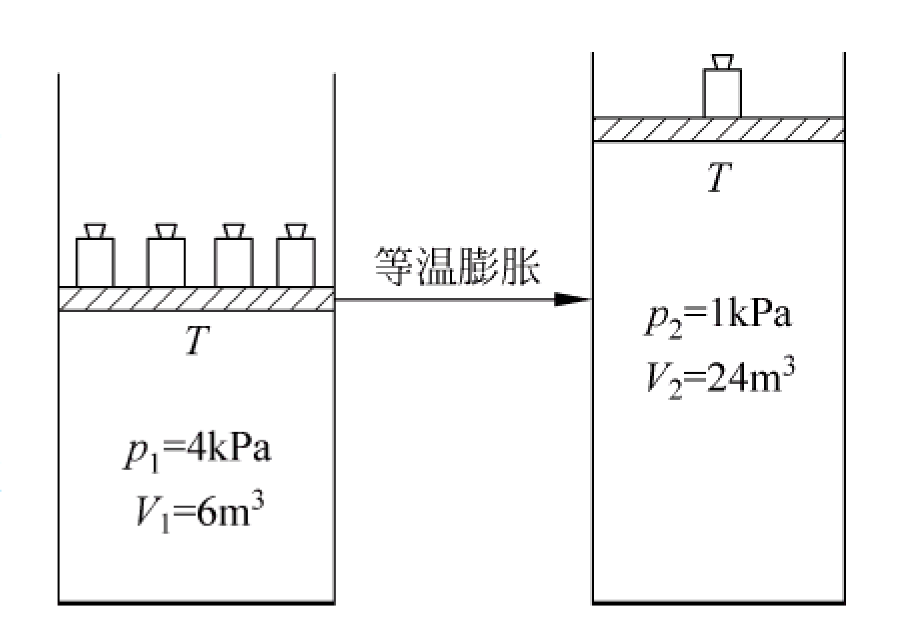


图 2-4　功与过程

(1) 自由膨胀：也称向真空膨胀,即将活塞上的四个砝码同时全部取走,使气体在瞬间内完成膨胀过程。此过程中 $p_{外}=0$,所以 $W=0$。

(2) 一次膨胀：即将四个砝码中的三个一次取走,气体膨胀后到达的平衡状态便是图 2-4 中的末态。此膨胀过程中 $p_{外}$ 恒定为 1kPa,所以

$$W = p_{外}\Delta V = 1\times10^3\times(24-6)\text{J} = 18\text{kJ}$$

(3) 二次膨胀：膨胀过程分两步完成,即首先取走两个砝码,气体便在 2kPa 的恒外压下膨胀到 2kPa 的中间平衡状态,然后再取走一个砝码,则气体在 1kPa 的恒外压下膨胀到末态。整个等温膨胀过程如图 2-5 所示。所以二次膨胀过程的功为

$$W = W_{\text{I}} + W_{\text{II}} = 2\times10^3\times(12-6)\text{J} + 1\times10^3\times(24-12)\text{J} = 24\text{kJ}$$

可见二次膨胀比一次膨胀做的功多一些。

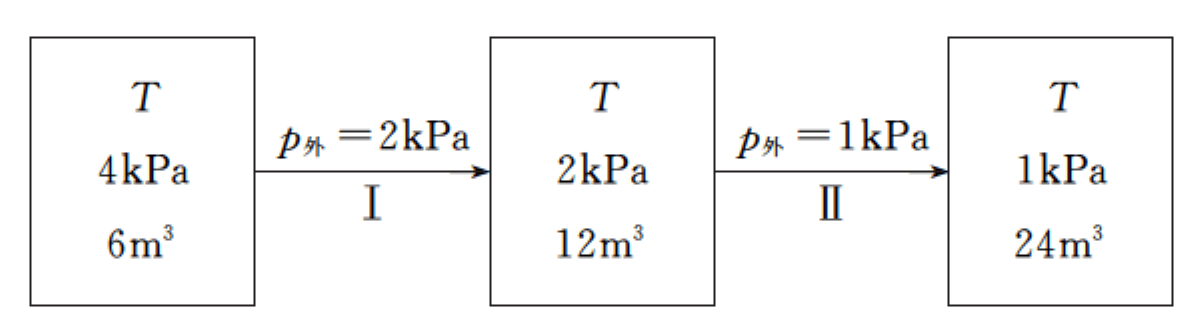


图 2-5　功与过程有关(一)

(4) 三次膨胀：膨胀过程分三步完成,即砝码一个一个地取走,气体经过两个中间平衡状态最后到达末态。过程见图 2-6。三步都是恒外压膨胀,所以整个过程的功为

$$\begin{aligned}W &= W_{\text{I}} + W_{\text{II}} + W_{\text{III}}\\ &= 3\times10^3\times(8-6)\text{J} + 2\times10^3(12-8)\text{J}\\ &\quad + 1\times10^3\times(24-12)\text{J} = 26\text{kJ}\end{aligned}$$

可见三次膨胀比二次膨胀做功更多。

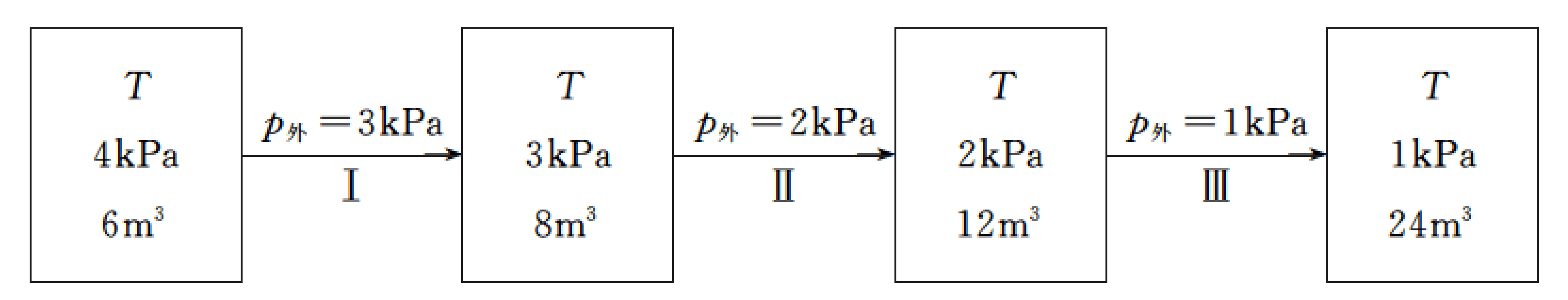


图 2-6　功与过程有关(二)

由此看来,同样都是等温膨胀过程,遵循的途径不同,功的大小不同,而且膨胀的次数越多,做的功就越大,对人们就越有利。可以设想。如果将活塞上的四个砝码代之以一堆很细的砂粒,若将砂粒逐个地取走,气体便经历许多恒外压膨胀步骤才到达末态。砂粒越小,则步骤越多,若砂粒无限小,步骤数就无限多,这时做的功就是最大功。这种膨胀过程称为可逆膨胀。

(5) 可逆膨胀：膨胀过程分无穷多步完成，其中的每一步都是在外压比气体压力小无穷小量的情况下进行的，即 $p_{外}=p-\mathrm{d}p$。其中 p 是气体的压力。所以可逆膨胀过程的功

$$W=\int_{V_1}^{V_2} p_{外}\,\mathrm{d}V=\int_{V_1}^{V_2}(p-\mathrm{d}p)\mathrm{d}V$$

积分的第二项是二阶无穷小量，与第一项相比应当略去。于是

$$W=\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V=\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

等温过程 T 为常数，将上式积分即得

$$W=nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{2-10}$$

所以可逆膨胀过程的功

$$W=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=p_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$$
$$=\left(4\times10^3\times6\times\ln\frac{24}{6}\right)\mathrm{J}=33.3\mathrm{kJ}$$

这就是在等温膨胀中系统所能做的最大功。

式(2-10)是理想气体等温可逆过程中求功的公式，十分有用。

如果我们将膨胀后的气体经过等温压缩过程使它回到原始状态，可以通过一次压缩(即将一次膨胀时取下的三个砝码同时加到活塞上面)、二次压缩、三次压缩和可逆压缩等不同的途径来实现。四种不同的等温压缩过程的功分别为－72kJ，－48kJ，－44kJ 和－33.3kJ(读者可以自己计算)。为了便于比较，我们将以上计算结果列于表 2-1 中。

表 2-1　不同过程的体积功

	一次	二次	三次	可逆
膨胀过程 W/kJ	18	24	26	33.3
压缩过程 W/kJ	－72	－48	－44	－33.3

从表 2-1 中不难看出：

(1) 功与过程有关。同样都是膨胀过程，它们的功各不相同。压缩过程亦然。这一点是过程量与状态函数变的最大不同。例如三种膨胀过程的功虽然不同但它们的 ΔV 却都是 $18\mathrm{m}^3$。

(2) 除可逆膨胀与可逆压缩以外，其他的正、逆过程的功绝对值不相等。例如二次压缩是二次膨胀的逆过程，但二者功的绝对值不同。因此一般说来 $W_{正}\neq-W_{逆}$。这一点是过程量与状态函数变的又一个区别。正、逆过程的状态函数增量总是大小相等符号相反。例如上面的膨胀过程 $\Delta V=18\mathrm{m}^3$，压缩过程 $\Delta V=-18\mathrm{m}^3$。

(3) 与不可逆膨胀相比，可逆膨胀功值最大；与不可逆压缩相比，可逆压缩功值最大。与不可逆过程不同，可逆膨胀与可逆压缩过程的功大小相等，符号相反。由此可见，可逆过程不同于一般过程，它具有明显的特殊性。

2.3.4　可逆过程

热力学中的一个过程，其每一步骤都可以在相反的方向进行而不在环境中引起其他变

化,我们称这个过程叫可逆过程。有人把可逆过程理解成可以逆向进行的过程,这是不对的。例如在上面的例子中,气体的一次膨胀可以通过一次压缩使其逆向进行,结果系统恢复到原来状态,但在一次膨胀过程中系统对环境做了 18kJ 的功,而在一次压缩过程中环境对系统做了 72kJ 的功,在环境中引起了变化,因此一次膨胀是不可逆过程。在可逆膨胀过程中,系统做功 33.3kJ,而在可逆压缩过程中环境做功 33.3kJ,结果在系统恢复原来状态的同时在环境中没有引起其他变化。

可逆过程具有以下特点:

(1) 可逆过程中的每一步都可以在相反方向进行,当系统复原时环境也必复原,称之为"双复原"。反向进行后系统复原,是指系统恢复到初始状态;环境复原,是指在可逆过程中系统与环境交换的热和功,在反向进行时环境又原封不动地还给系统,在环境中不引起其他变化。即对于可逆过程:

$$Q_r = -Q_{逆} \tag{2-11}$$

$$W_r = -W_{逆} \tag{2-12}$$

式中 Q_r 和 W_r 代表可逆过程的热和功,下标"r"代表可逆过程。$Q_{逆}$ 和 $W_{逆}$ 代表可逆过程在相反方向进行时的热和功。因此,"双复原"特点是指任一个可逆过程进行后,在系统与环境中所产生的后果能够同时完全消除。

(2) 可逆过程是由一连串无限接近于平衡的状态所构成,可逆就意味着平衡。因而可逆过程进行的动力必然无限小,进行的速度无限缓慢,否则就不能保持在整个过程中系统无限接近平衡状态。

(3) 在确定的初末态之间发生的各种等温过程中,等温可逆过程的功值最大。

可逆过程是热力学中一个极其重要的概念,实际上并不存在。比如说,一切实际过程都是以有限的速度进行,因此都不会是可逆过程。尽管如此,有些实际过程可以近似视为可逆过程。例如前面所讨论的气体等温膨胀的例子,如果活塞的重量和摩擦很小,活塞上面放的砂粒也足够小,若将砂粒逐一取走,此膨胀过程可以近似认为是可逆过程。

可逆过程不是实际存在的过程,而是一种科学的抽象。它之所以重要,首先因为在科学研究中它往往给人们一种启示。例如,在某一个过程中,人们总是希望系统为我们做更多的功,可逆过程告诉人们,这个功不能无限地增大,可逆过程的功便是希望的极限,而且过程越接近于可逆,人们获得的功就越多。另外,热力学中经常需要计算过程的某些状态函数变,而许多状态函数变只有在可逆过程中才能求得。

下面我们分别讨论几种典型的可逆过程。

(1) 可逆膨胀和可逆压缩:在此过程中,系统始终无限接近于力学平衡。因为没有摩擦力,且外压总是与系统压力相差 dp,因而在可逆过程中可以用 p 代替 $p_{外}$。即可逆过程中,不必区分系统压力和环境压力。

(2) 可逆传热:在此过程中,系统始终无限接近于热平衡。系统中各处温度相同,因而热源(也包括冷源)的温度 $T_{环}$ 与系统温度只能相差无穷小量,即 $T_{环}=T+dT$。因此在可逆过程中,可以用 T 代替 $T_{环}$,不必区分系统温度和环境温度。如图 2-7,其中热源是变温热源。随着系统温度 T 的变化,热源温度也不断变化以保持二者总是相差 dT,这样就

T

变温热源
T+dT

图 2-7 可逆传热

保证在整个传热过程中系统的热平衡不被破坏。系统从 T_1 变温到 T_2 将需要无限长的时间。

(3) 可逆相变：系统在无限接近于相平衡的情况下发生的相变过程称可逆相变。在一个预先抽成真空的容器中装入液体水，水面上有水蒸气与水平衡共存，以整个容器为系统，系统处在相平衡状态。在不破坏容器中气-液平衡的情况下使水继续汽化就是可逆汽化。如图 2-8 中(a)和(b)是两种可逆汽化过程。图(a)中有一温度为$(T+\mathrm{d}T)$的变温热源与容器可逆传热，在升温过程中水不断地汽化成水蒸气，但在此过程中水与汽始终无限接近于气-液平衡。图(b)中将容器的上盖换成理想活塞，在保持整个容器的温度恒定不变的条件下，在活塞上面施加$(p-\mathrm{d}p)$的恒定外压，于是活塞便缓慢上移，水不断汽化成水蒸气，保持水蒸气的压力始终等于该温度下水的蒸气压。这个汽化过程是等温等压下的可逆相变过程。热力学中所讨论的可逆相变一般是在等温等压下进行的。

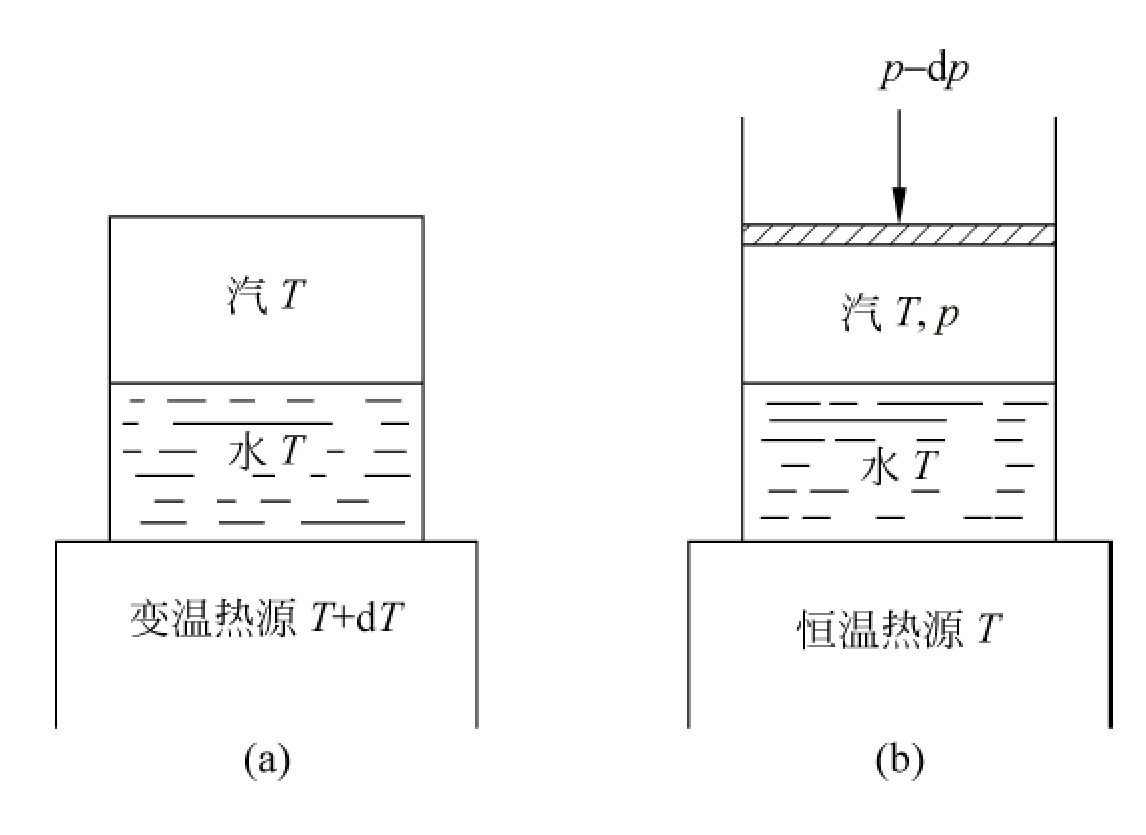


图 2-8　水的可逆汽化过程

(4) 可逆化学反应：在此过程中反应系统始终无限接近于化学平衡。例如在温度 T 时，巨大容器中的理想气体反应 $a\mathrm{A}(p_\mathrm{A})+b\mathrm{B}(p_\mathrm{B})=c\mathrm{C}(p_\mathrm{C})$已达平衡，其中 p_A，p_B，p_C 分别为 A，B，C 三种气体的平衡分压。图 2-9 中(a)和(b)是两种可逆化学反应。在图(a)中，如果该反应为吸热反应，则将一个温度比容器高 $\mathrm{d}T$ 的变温热源与容器可逆传热，则随着温度的升高，平衡向右移动，容器中发生上述反应是在无限接近于化学平衡的情况下进行的。图(b)中在容器上方分别安装三个唧筒，活塞均是理想的。其中两个唧筒中分别装入与容器中的气体同温同分压的 a mol 纯 A 气体和 b mol 纯 B 气体。在保持温度恒定的条件下分别在三个唧筒上面施加$(p_\mathrm{A}+\mathrm{d}p)$，$(p_\mathrm{B}+\mathrm{d}p)$和$(p_\mathrm{C}-\mathrm{d}p)$的外压，同时将三个唧筒与容器间的器壁分别换成三个气体的半透膜。盛 A 气体的唧筒下面的半透膜只允许 A 的分子通过而不允许 B 和 C 的分子通过，其他类同。在此情况下左边唧筒和中间唧筒的活塞缓慢下移，按照反应系统比例将 A 和 B 同时压入容器。与此同时，右边唧筒的活塞缓慢上移，按照比例将 C 从容器中抽出。在此过程中，容器中的化学平衡没有被破坏，各气体的分压一直等于平衡分压。经过无限长时间之后，a mol A 和 b mol B 进入容器，同时 c mol C 从容器中抽出，而容器中的气体组成没有发生改变。反应系统中在等温下可逆的进行了上述化学反应。

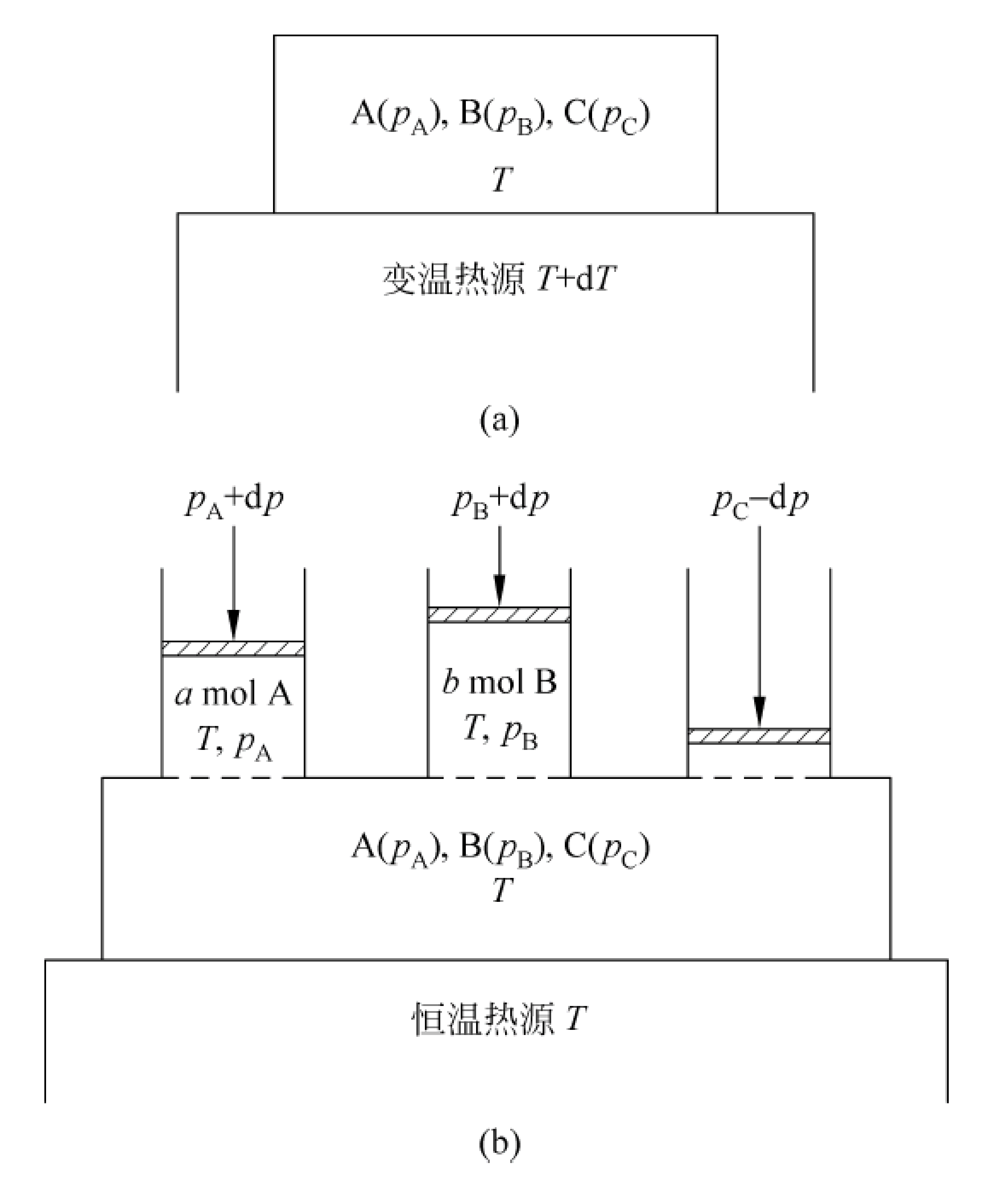


图 2-9　可逆化学反应

2.4　热的计算

在生产实践和科学研究中，人们所遇到的过程多数是等容过程和等压过程，等压过程最多。例如许多化学反应和物理过程在大气中进行，它们都是等压过程。因此，我们将在本节中讨论等容热效应和等压热效应的计算，重点是等压热效应。

2.4.1　等容热效应

等容热效应也叫做等容热，用符号 Q_V 表示，下标"V"代表等容过程。如用 W 代表体积功而以 W'代表非体积功，由热力学第一定律，对于任意封闭系统：

$$\Delta U = Q - (W + W')$$

即

$$Q = \Delta U + (W' + W)$$

如果不做非体积功，$W'=0$，则

$$Q = \Delta U + W$$

如果等容，即体积功等于零，$W=0$

于是

$$Q_V = \Delta U \tag{2-13}$$

此结果表明，等容且不做非体积功过程的热效应等于系统的内能变。因为等容且不做非体积功的过程是无功过程，所以在无功过程中系统所吸收的热量全部用来增加系统的内

能，这就是式(2-13)的物理意义。ΔU 与过程无关，可以通过初末状态之间的任意过程求得，所以式(2-13)为人们计算等容热带来了极大的方便。

2.4.2　等压热效应和焓

等压过程是人们最常遇到的过程，等压热效应通常称做等压热，用符号 Q_p 表示，下标“p”代表等压过程。由热力学第一定律

$$Q = \Delta U + (W + W')$$

如果系统经历等压过程，体积功 $W = p\Delta V$，所以

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V + W' \\ &= (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1) + W' \end{aligned}$$

整理得

$$Q_p = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) + W' \tag{2-14}$$

上式右端第一项$(U_2 + p_2V_2)$只与系统的末态有关，而第二项$(U_1 + p_1V_1)$只与系统的初态有关。为了方便起见我们定义

$$H = U + pV \tag{2-15}$$

由于 U，p，V 均为状态函数，所以 H 也是状态函数，叫做焓。因为 U 和 V 是物质的量的一次齐函数，而 p 是物质的量的零次齐函数，很容易证明 H 是物质的量的一次齐函数，即焓是容量性质，单位是 J 或 kJ。pV 虽然具有能量量纲，但并无物理意义，因此焓本身没有确切的物理意义，不能把它误解为是“系统中所含的热量”。由于不能确定内能的绝对数值，所以不可能确定焓的绝对数值。

式(2-15)只适用于压力处处相等的系统。若一个多相系统中有刚性壁存在，各相的压力就可能不相等，即系统有多个压力，此时上式中的 p 就无确定意义，因此不能用式(2-15)定义这类系统的焓。在这种情况下，应该用各相焓的总和来定义整个系统的焓。例如某系统由 α 和 β 两相组成，它们的压力分别为 $p(\alpha)$和 $p(\beta)$，则系统的焓

$$H = H(\alpha) + H(\beta)$$

即

$$H = [U(\alpha) + p(\alpha)V(\alpha)] + [U(\beta) + p(\beta)V(\beta)]$$

在处理较复杂的系统时，往往利用焓的这种加和性质将一个复杂问题分解成多个简单问题，从而使问题简化。

将式(2-15)代入式(2-14)得

$$Q_p = H_2 - H_1 + W'$$

即

$$Q_p = \Delta H + W' \tag{2-16}$$

式(2-16)适用于一切等压过程，它表明，等压热等于焓的变化(简称焓变)与非体积功之和。如果将上式改写成

$$-\Delta H = -Q_p + W'$$

其中$-\Delta H$ 代表系统焓的减少，$-Q_p$ 代表在等压过程中系统放出的热量。因此，在等压过程中，系统焓的减少等于系统放出的热与系统所做的非体积功之和。即在等压过程中焓的

减少分为两部分使用,一部分用于做非体积功,其余部分作为热量放出。这就是式(2-16)的物理意义。

如果系统经历等压且不做非体积功的过程,式(2-16)变为

$$Q_p = \Delta H \tag{2-17}$$

即在不做非体积功的等压过程中,系统焓的减少,全部作为热放出。虽然式(2-17)只是式(2-16)的特殊情况,但由于不做非体积功的条件在一般情况下是满足的,因此式(2-17)比式(2-16)有更大的实用价值。由于 ΔH 与过程无关,可以通过初末态之间的任意过程求得,所以式(2-17)为人们计算等压热带来方便。

等压热等于焓变,但不是等压过程才有焓变。任意过程中系统都有焓变:

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1\\ &= (U_2 + p_2V_2) - (U_2 + p_1V_1)\\ &= (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1)\\ &= \Delta U + \Delta(pV)\end{aligned}$$

对于等压过程,$p_1 = p_2$,则上式变为

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \tag{2-18}$$

对于等容过程,$V_1 = V_2$,则

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p \tag{2-19}$$

2.4.3 热容及简单变温过程热的计算

在只发生简单物理变化的封闭系统中,等容变温过程和等压变温过程称为简单变温过程。由物理学中知道,计算这类过程的热效应要用到系统的热容。

在物理学中,热容定义为

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}$$

其意义是在无非体积功的情况下将系统的温度升高 1K 时所吸收的热量,单位是 $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$。由于热量 δQ 与过程有关,所以在不同的过程中系统有不同的热容。我们最关心等容过程的热容和等压过程的热容,分别称为等容热容和等压热容。

等容热容代表在等容情况下,系统温度升高 1K 时所吸收的热量,记作

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T}$$

在无非体积功的条件下 $\delta Q_V = \mathrm{d}U$,于是

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2-20}$$

这就是等容热容的定义。由此可知,对于微小的等容简单变温过程有

$$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$$

若系统的温度由 T_1 变化到 T_2,则此式两端积分,得

$$\int_{U_1}^{U_2}\mathrm{d}U = \int_{T_1}^{T_2}C_V\mathrm{d}T$$

即

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T \tag{2-21}$$

此式是计算等容简单变温过程热量的公式。

等压热容代表在等压情况下，系统的温度升高 1K 时所吸收的热量，记作

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T}$$

在无非体积功的条件下，$\delta Q_p = \mathrm{d}H$，于是

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{2-22}$$

这就是等压热容的定义。由此可知，在等压简单变温过程中，系统的温度由 T_1 变化到 T_2，则

$$\int_{H_1}^{H_2} \mathrm{d}H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T$$

即

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T \tag{2-23}$$

此式是计算等压简单变温过程热量的公式。

由等压热容的定义式(2-22)可以看出，C_p 是 T 和 p 的函数。实际上，与温度的影响相比，压力对于热容的影响很小，当压力改变不很大的情况下，通常可以忽略掉这种影响，而只把热容表示成温度的函数。目前，这种函数关系主要是经验公式，人们习惯上将实验结果整理成如下幂级数形式：

$$C_{p,\mathrm{m}} = a + bT + cT^2 + \cdots \tag{2-24a}$$

或

$$C_{p,\mathrm{m}} = a + bT + \frac{c'}{T^2} + \cdots \tag{2-24b}$$

其中 $C_{p,\mathrm{m}}$代表摩尔等压热容，单位 $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$；$a, b, c, c', \cdots$是经验常数，由各种物质本身的特性决定。常用物质的 $C_{p,\mathrm{m}}$数据都可以由热力学手册中查得，其中一些物质的 $C_{p,\mathrm{m}}$列于附录中。

用式(2-23)计算等压热 ΔH 时，如果温度变化不大，可近似将 C_p 当做常数。

例 2-2　试计算在常压下将 10kg 甲烷由 300K 加热到 700K 所需要的热量。

解：这是等压简单变温过程，因为从 300K 到 700K 温度变化范围较大，所以如果将 $C_{p,\mathrm{m}}$当做常数处理，势必造成较大误差。由热力学数据表中查得 CH_4(g)的摩尔等压热容

$$C_{p,\mathrm{m}}/\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} = 14.32 + 74.66 \times 10^{-3}\, T/\mathrm{K} - 17.43 \times 10^{-6} (T/\mathrm{K})^2$$

CH_4(g)的摩尔质量 $M = 16 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，所以系统中 CH_4(g)的物质的量为

$$n = \frac{10}{16 \times 10^{-3}}\mathrm{mol} = 625\mathrm{mol}$$

根据式(2-23)得

$$\Delta H=\int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$
$$=625\left(14.32(700-300)+\frac{74.66}{2}\times 10^{-3}(700^2-300^2)\right.$$
$$\left.-\frac{17.43}{3}\times 10^{-6}(700^3-300^3)\right)\times 10^{-3}\,\mathrm{kJ}$$
$$=1177\times 10^3\,\mathrm{kJ}$$

处在某状态的某物质,在等容情况下升温 1K 与在等压情况下升温 1K,两种情况不仅过程不同,而且到达的末态也不相同,所以两个过程的热量不相等,即等容热容与等压热容不相同。下面我们讨论它们的差异。

对于任意系统:

$$C_p-C_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$
$$=\left[\frac{\partial(U+pV)}{\partial T}\right]_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$
$$=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2-25}$$

设 $U=U(T,V)$,则

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$$

在等压条件下两端除以 $\mathrm{d}T$,得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2-26}$$

将式(2-26)代入式(2-25):

$$C_p-C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

即

$$C_p-C_V=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2-27}$$

此式是适用于任意物质的关系式。其中$(\partial U/\partial V)_T$ 具有压力的量纲,称为内压。在一般情况下,分子间力表现为引力,在等温条件下增大系统的体积,分子间距离增大,于是分子的引力势能增大,因而$(\partial U/\partial V)_T>0$,而且$(\partial U/\partial V)_T$ 的数值越大,表明分子间的相互作用越大。所以,内压是分子间相互作用大小的标志。液体和固体的内压比气体的大得多。另外,p 和$(\partial V/\partial T)_p$ 都大于零,因此

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p>0$$

于是式(2-27)告诉我们:$C_p>C_V$。此处对于 C_p 与 C_V 关系的讨论是粗浅的,在 3.9 节中我们还将对该问题进行更深入的讨论。

等压热容大于等容热容,这是不难理解的。在等容过程中,系统不做功,温度升高 1K 时所吸收的热量全部用于增加分子热运动的动能。但在等压升温 1K 时,系统除增加分子

动能外还要多吸收一些热量以对外做体积功并增加分子的作用势能，这就是式(2-27)中 $p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 两项的物理意义。

2.4.4　相变热

相变是物质的聚集状态发生变化，通常有液体气化、气体冷凝、固体熔化和液体凝固，此外还有升华、凝华和固体的晶形转变。一般情况下，相变过程是在等温等压下进行的，相变热属于没有非体积功时的等压热，所以相变热是相变过程中末态与初态的焓差 ΔH。例如 373K，101325Pa 下水的气化过程和水蒸气的冷凝过程如图 2-10 所示。

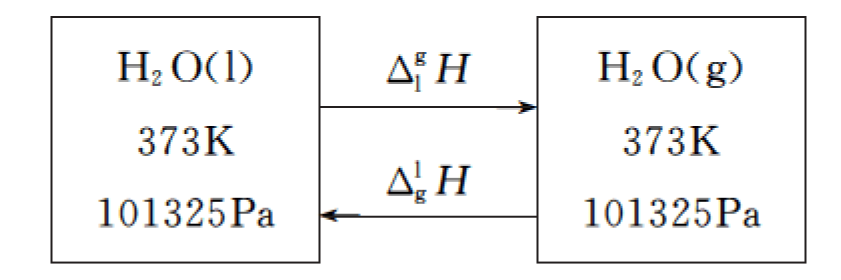


图 2-10　水的气化过程和水蒸气的冷凝过程

若以 $H(l)$ 和 $H(g)$ 分别代表液态水的焓和水蒸气的焓，则汽化热(也称汽化焓)为

$$\Delta_l^g H = H(g) - H(l)$$

而冷凝热为

$$\Delta_g^l H = H(l) - H(g)$$

所以

$$\Delta_l^g H = -\Delta_g^l H$$

同样，由于在一定条件下熔化过程与凝固过程方向相反，所以

$$\Delta_s^l H = -\Delta_l^s H$$

大量纯物质在正常沸点时的摩尔汽化热 $\Delta_l^g H_m$ 以及在正常冰点时的摩尔熔化热(也称摩尔熔化焓)$\Delta_s^l H_m$ 可以通过实验测定，这类数据可以从化学及化工手册中查到。它们的单位为 $J \cdot mol^{-1}$ 或 $kJ \cdot mol^{-1}$。由于焓与温度和压力有关，所以相变热与相变的温度和压力有关。但由于压力对于固体、液体和气体的焓的影响都很小，在压力变化不很大的情况下可以忽略掉这种影响，所以相变热也主要受温度影响。从手册上查到的 $\Delta_l^g H_m$ 和 $\Delta_s^l H_m$ 分别是正常沸点和熔点时的数据。如果需要其他温度下的相变热，则可以利用状态函数变与途径无关的特性，通过设计途径的方法求得。

例 2-3　已知 373K，101325Pa 下，水的 $\Delta_l^g H_m = 40.6 kJ \cdot mol^{-1}$，求 363K，70928Pa 时，水的摩尔汽化热。

解：为了求 363K，70928Pa 时水的汽化热 $\Delta_l^g H_m(363K)$，将此相变过程设计一个新的途径，由五步组成(图 2-11)：由于在压力变化不大时可忽略压力对 H 的影响，

$$\Delta H_{\mathrm{I}} \approx 0, \quad \Delta H_{\mathrm{V}} \approx 0$$

所以

$$\begin{aligned}\Delta_l^g H_m(363K) &= \Delta H_{\mathrm{II}} + \Delta H_{\mathrm{III}} + \Delta H_{\mathrm{IV}} \\ &= \int_{363K}^{373K} C_{p,m}(H_2O,l)dT + 40.6\times 10^3 J\cdot mol^{-1} + \int_{373K}^{363K} C_{p,m}(H_2O,g)dT \\ &= 40.6\times 10^3 J\cdot mol^{-1} + \int_{373K}^{363K}[C_{p,m}(H_2O,g) - C_{p,m}(H_2O,l)]dT\end{aligned}$$

因此，只要再从手册中查得 $H_2O(l)$ 和 $H_2O(g)$ 的摩尔热容，即可求得 363K 时水的汽化热。

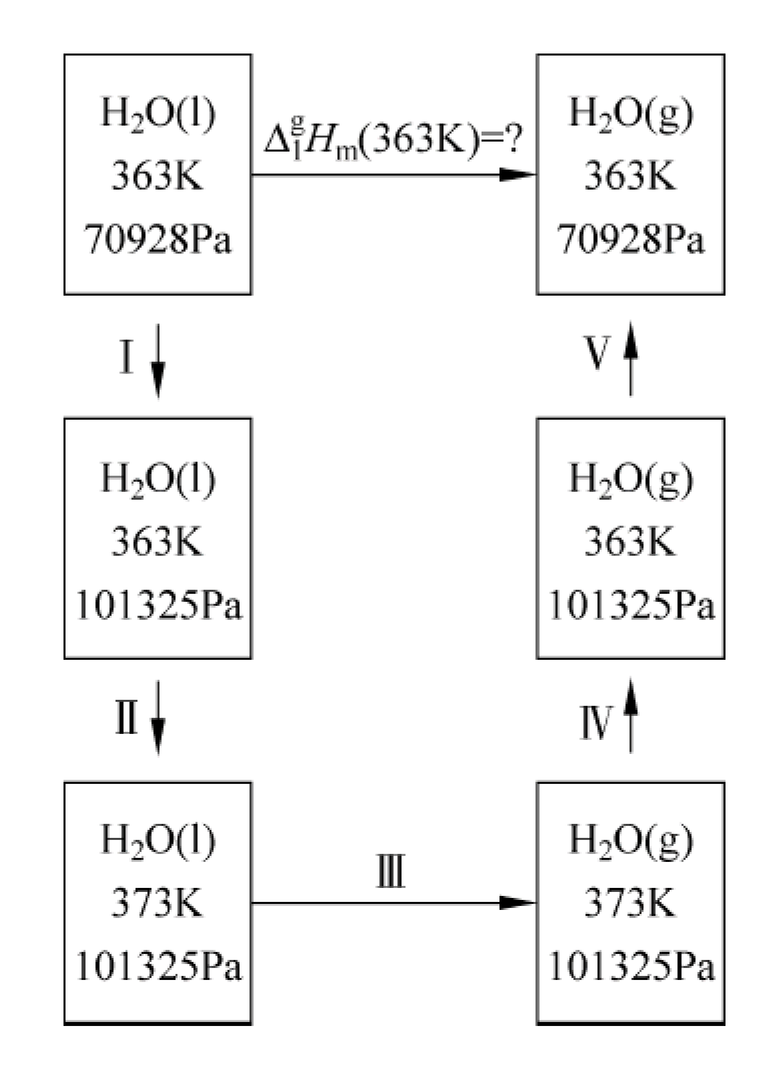


图 2-11 例 2-3 图示

本例题中,通过设计途径求取 ΔH 的方法,在热力学中具有普遍意义,也常用于求算其他状态函数的变化。这是热力学处理具体问题的基本方法之一。

2.4.5 混合热

混合过程是一类物理过程,它是指将组成不同的多个相掺合在一起形成均匀的一相。通常的混合过程都是在等温等压条件下进行的,此时的混合热实际上是混合过程的焓变,因此也称做混合焓,用符号 $\Delta_{mix}H$ 表示,其中下标"mix"代表混合过程,其意义如图 2-12 所示。

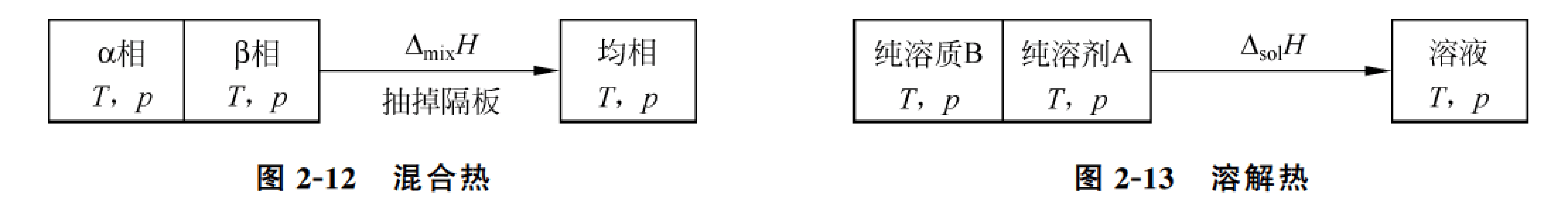


图 2-12 混合热 **图 2-13 溶解热**

常遇到的混合过程有以下两种。

一种是溶质的溶解过程,如图 2-13 所示,此时的混合热称为溶解热,用符号 $\Delta_{sol}H$ 表示,其中下标"sol"代表溶解过程。定义物质 B 在 A 中的摩尔溶解热为

$$\Delta_{sol}H_{m,B}=\frac{\Delta_{sol}H}{n_B} \tag{2-28}$$

$\Delta_{sol}H_{m,B}$的单位是 J·mol^{-1}或 kJ·mol^{-1},它表示在一定温度和压力下 1mol 物质 B 溶解时的热效应,其大小与溶液的浓度有关。298.15K,101325Pa 下许多物质在各种浓度水溶液中的 $\Delta_{sol}H_m$ 可以从手册中查得,从而为计算水溶性物质的溶解热提供了方便。

另一种常见的混合过程是稀释过程,即将一定量的纯溶剂加入某溶液中形成一种较稀的溶液,如图 2-14 所示,此时的混合热称为稀释热,用符号 $\Delta_{dil}H$ 表示,其中下标"dil"代表稀释过程。定义物质 B 的摩尔稀释热为

$$\Delta_{dil}H_{m,B}=\frac{\Delta_{dil}H}{n_B} \tag{2-29}$$

$\Delta_{dil}H_{m,B}$的单位是 $J\cdot mol^{-1}$或 $kJ\cdot mol^{-1}$，它表示在一定温度和压力下含有 1mol 溶质 B 的某溶液被冲稀过稀中的热效应。

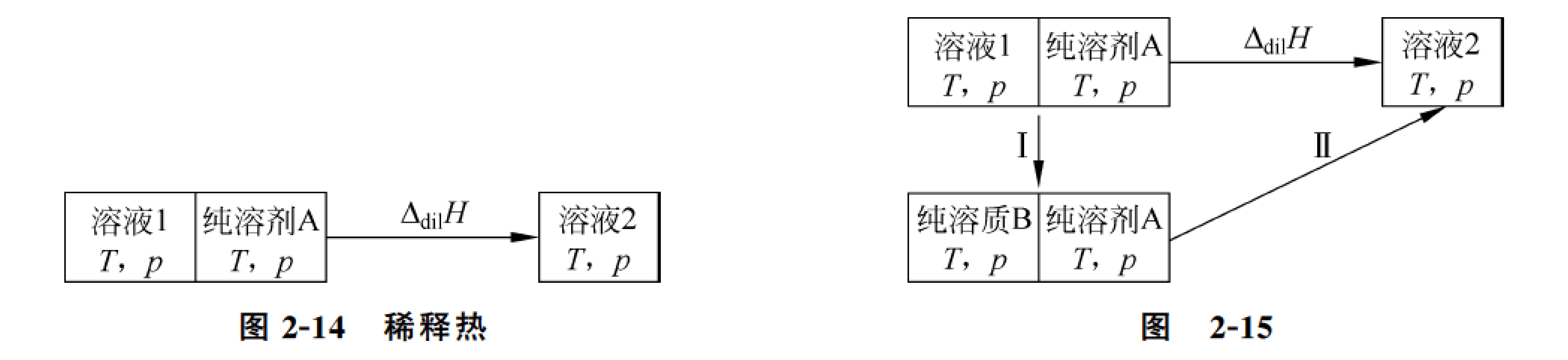


图 2-14　稀释热　　　　图　2-15

稀释热可以由稀释前后两个溶液的溶解热求得。在稀释过程的初末态之间设计一个由步骤Ⅰ和Ⅱ组成的新途径(见图 2-15)。若以 $\Delta_{sol}H_1$ 和 $\Delta_{sol}H_2$ 分别代表稀释过程前后两个溶液的溶解热，则

$$\Delta H_{\mathrm{I}}=-\Delta_{sol}H_1,\quad \Delta H_{\mathrm{II}}=\Delta_{sol}H_2$$

所以

$$\Delta_{dil}H=\Delta H_{\mathrm{I}}+\Delta H_{\mathrm{II}}$$

即

$$\Delta_{dil}H=\Delta_{sol}H_2-\Delta_{sol}H_1 \tag{2-30}$$

此式表明，稀释热等于稀释后溶液的溶解热减去稀释前溶液的溶解热。其中 $\Delta_{sol}H_1$ 和 $\Delta_{sol}H_2$ 可由手册上查 $\Delta_{sol}H_m$ 数据依式(2-28)求得。

例 2-4　已知 298.15K，101325Pa 时 H_2SO_4(B)溶于水(A)的摩尔溶解热与水的物质的量 n_A 的关系为

$$\frac{\Delta_{sol}H_{m,B}}{kJ\cdot mol^{-1}}=\frac{-74.73n_A/mol}{n_A/mol+1.789}$$

今将 0.2kg 的 H_2SO_4 溶于水形成质量分数为 40%的 H_2SO_4 溶液，试计算：

(1) 此过程放出的热量；

(2) 若把上述溶液的质量分数稀释到 30%，此稀释过程的热量及摩尔稀释热。

解：(1) 设该溶液为溶液 1，则其中 H_2SO_4 和 H_2O 的物质的量分别为

$$n_B=\frac{0.2kg}{M_B}=\frac{0.2kg}{98\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}}=2.04mol$$

$$n_{A,1}=\left[\left(\frac{0.2}{40\%}-0.2\right)\Big/(18\times10^{-3})\right]mol=16.67mol$$

由题意知，该溶液中 H_2SO_4 的摩尔溶解热为

$$\Delta_{sol}H_{m,B}(\text{溶液 }1)=\frac{-74.73\times16.67/2.04}{16.67/2.04+1.789}kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-61.32kJ\cdot mol^{-1}$$

所以

$$\Delta_{sol}H_1 = n_B\Delta_{sol}H_{m,B}(溶液\ 1)$$
$$= 2.04\times(-61.32)\text{kJ} = -125.09\text{kJ}$$

即 0.2kg H_2SO_4 溶于水形成 40%的溶液时放热 125.09kJ。

(2) 设质量分数为 30%的溶液为溶液 2,则

$$n_{A,2} = \left[\left(\frac{0.2}{30\%}-0.2\right)\Big/(18\times10^{-3})\right]\text{mol} = 25.93\text{mol}$$

$$\Delta_{sol}H_{m,B}(溶液\ 2) = \frac{-74.73\times25.93/2.04}{25.93/2.04+1.789}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -65.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{sol}H_2 = n_B\Delta_{sol}H_{m,B}(溶液\ 2)$$
$$= 2.04\times(-65.51)\text{kJ} = -133.64\text{kJ}$$

所以稀释热为

$$\Delta_{dil}H = \Delta_{sol}H_2 - \Delta_{sol}H_1$$
$$= [-133.64-(-125.09)]\text{kJ} = -8.53\text{kJ}$$

H_2SO_4 的摩尔稀释热为

$$\Delta_{dil}H_{m,B} = \frac{-8.53}{2.04}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -4.19\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

对于指定的溶剂 A 和溶质 B,在一定温度和压力下,溶解热的大小取决于 A 和 B 的物质的量,即 $\Delta_{sol}H = f(n_A, n_B)$。由于该函数的两个偏导数具有理论意义,将 $(\partial\Delta_{sol}H/\partial n_B)_{T,p,n_A}$ 叫做微分溶解热,而将 $(\partial\Delta_{sol}H/\partial n_A)_{T,p,n_B}$ 叫做微分稀释热。

$(\partial\Delta_{sol}H/\partial n_B)_{T,p,n_A}$ 在数学上是 $\Delta_{sol}H$ 随 n_B 的变化率,是曲线上某点的斜率,它的物理意义是:在保持温度、压力和溶剂的数量不变的条件下,向大量溶液中单独加入 1mol 溶质 B,此过程吸收或放出的热量。此过程由于溶液浓度没发生变化(因为溶液是大量的),所以微分溶解热也称为定浓溶解热。微分溶解热的大小能反映溶液中的溶质与纯溶质在性质上的差别,这对于溶液的理论研究具有一定意义。

$(\partial\Delta_{sol}H/\partial n_A)_{T,p,n_B}$ 的物理意义是:在保持温度、压力和溶质的数量不变的条件下,往大量溶液中单独加入 1mol 溶剂 A,此过程吸收或放出的热量。微分稀释热也称为定浓稀释热,它的大小能反映溶液中的溶剂与纯溶剂在性质上的差别。

2.5 第一定律对于理想气体的应用

2.5.1 理想气体的内能和焓

在 1843 年 Joule(焦耳)做了如下实验:将两个容积较大的相等容器放入大水浴中,它们之间有旋塞连通,其中一个容器装以低压气体,另一个抽成真空,如图 2-16 所示。将旋塞打开,用温度计测量气体膨胀前后水的温度。当时 Joule 的测量不是十分精确。在实验过程中,发现气体膨胀以后水的温度没有发生改变。

我们以气体为系统,对 Joule 的实验结果进行如下讨论:

水温没有变化,说明气体与水没有热交换,即 $Q=0$(意味着气体经历了等温膨胀过程,

$\Delta T=0$)。另外，向真空膨胀，表明此过程不做功，$W=0$，因此，由热力学第一定律得知，此过程 $\Delta U=0$。

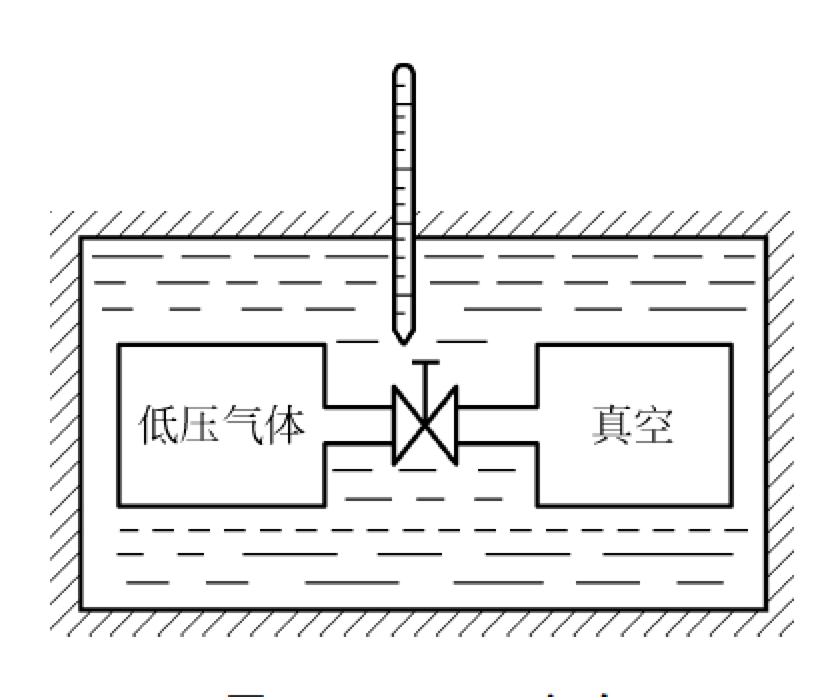


图 2-16　Joule 实验

设气体的内能是温度和体积的函数，$U=f(T,V)$，则

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$$

由以上讨论得知，此过程 $\mathrm{d}T=\mathrm{d}U=0$，于是上述全微分式变为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T\mathrm{d}V=0$$

对于膨胀过程，$\mathrm{d}V\neq0$，因此

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0 \qquad (2\text{-}31)$$

同理，如果将 U 视为 T 和 p 的函数，便得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=0 \qquad (2\text{-}32)$$

因为是低压气体，可当做理想气体，于是由式(2-31)和式(2-32)可知：在温度不改变的情况下，理想气体的内能不随气体的体积和压力而改变，即理想气体的内能与 V 和 p 无关。因此，理想气体的内能只是 T 的函数。这就是 Joule 实验得出的重要结论：即对于一定量、一定组成的理想气体 $U=f(T)$。后人将这个结论称为 Joule 定律。因此，理想气体内能的全微分为

$$\mathrm{d}U=C_V\mathrm{d}T \qquad (2\text{-}33)$$

由此可见，对理想气体式(2-21) $\Delta U=\int_{T_1}^{T_2}C_V\mathrm{d}T$ 不再要求等容条件，而能适用于任意过程。

理想气体分子之间没有相互作用，因而没有作用势能，所以改变 V 或 p 不会影响它的能量，只有改变 T 时才能改变分子的动能。不难想象，Joule 定律是理想气体分子间无相互作用的必然结果。

如果将 H 视为 T 和 p 的函数，则

$$\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p \qquad (2\text{-}34)$$

因为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=\left[\frac{\partial(U+pV)}{\partial p}\right]_T=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T+\left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T$$

对于理想气体

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=0,\quad \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T=0$$

所以

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=0 \qquad (2\text{-}35)$$

同理可证，对理想气体有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{2-36}$$

因此,理想气体的焓只是温度的函数,这是 Joule 实验的另一个重要结论。于是,对于理想气体,H 的全微分式(2-34)变为

$$\mathrm{d}H = C_p \mathrm{d}T \tag{2-37}$$

此式表明,对于理想气体式(2-23) $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T$ 不再要求等压条件,而能适用于任意过程。

2.5.2 理想气体的热容

由式(2-33)和式(2-37)可知,对于理想气体,有

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}, \quad C_p = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}$$

由于 U 和 H 均为 T 的一元函数,所以 C_V 和 C_p 也只是 T 的函数。

将式(2-31)代入式(2-27),便可求得理想气体的等压热容与等容热容的差:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= p\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{p}\right)\right]_p = p\,\frac{nR}{p} = nR \end{aligned}$$

于是

$$C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R \tag{2-38}$$

理想气体的 $C_{p,\mathrm{m}}$ 比 $C_{V,\mathrm{m}}$ 大,两者差值为摩尔气体常数。

统计力学告诉我们,在温度不高的情况下,如果理想气体的温度变化不很大,可将单原子理想气体(如 He,Ar)的 $C_{V,\mathrm{m}}$ 当做常数(3/2)R,双原子理想气体(如 H_2,O_2)的 $C_{V,\mathrm{m}}$ 近似当做(5/2)R。低压下气体的热容测定表明,这一结论是正确的。

2.5.3 理想气体的绝热过程

如果系统与环境用绝热壁隔开,则系统内发生的过程即为绝热过程。因为在绝热过程中系统与环境之间只能以功的方式交换能量,所以系统所做的功一定等于系统内能的减少,即

$$W = -\Delta U \tag{2-39}$$

理想气体经绝热膨胀后,由于做功而使内能减少,温度便会降低,于是压力必然下降。同样,如果绝热压缩,则内能增加,温度必然升高,压力增大。因此,在绝热过程中,只要做功,理想气体的 p,V,T 便会同时改变。

由热力学第一定律,对于绝热过程,

$$\mathrm{d}U = -\delta W$$

如果不做非体积功,则 δW 即为体积功,

$$\mathrm{d}U = -p_{外}\,\mathrm{d}V$$

如果是理想气体可逆过程,$p_{外}$ 可用系统压力 p 代替,并将式(2-33)代入上式,得

$$C_V\mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V$$

即

$$nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T = \frac{-nRT}{V}\mathrm{d}V$$

整理得

$$C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}\ln T = -R\mathrm{d}\ln V$$

$$C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}\ln T = -(C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}})\mathrm{d}\ln V$$

$$\mathrm{d}\ln T = \frac{C_{V,\mathrm{m}} - C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}} \cdot \mathrm{d}\ln V$$

为了书写方便，令热容比 $C_{p,\mathrm{m}}/C_{V,\mathrm{m}} = \gamma$，则上式变为

$$\mathrm{d}\ln T = (1-\gamma)\mathrm{d}\ln V$$

在绝热过程的初末态之间对上式进行积分：

$$\int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}\ln T = \int_{V_1}^{V_2}(1-\gamma)\mathrm{d}\ln V$$

为了使积分运算简化，将 γ 近似视为常数，则

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \ln\frac{V_2^{1-\gamma}}{V_1^{1-\gamma}}$$

于是

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} \tag{2-40}$$

此式是在上述绝热过程中，气体的不同状态（初态和末态）之间所应满足的关系，它与状态方程不同，叫做过程方程。如果将理想气体状态方程代入式（2-40），可得

$$p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma} \tag{2-41}$$

或

$$T_1^{\gamma}p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma}p_2^{1-\gamma} \tag{2-42}$$

式（2-41）和式（2-42）也叫做过程方程。三个过程方程是统一的，它们只不过是用不同变量描述系统的状态罢了。

由以上推导可以看出，过程方程只能适用于理想气体的绝热、可逆且不做非体积功的过程。它常用来确定绝热过程的末态。

例 2-5　273.15K，1013.25kPa 的 $0.01\mathrm{m}^3$ 的理想气体 He 经下列过程膨胀到压力为 101.325kPa，求：各过程的 Q，W，ΔU 和 ΔH。

（1）等温可逆过程；

（2）等温 $p_{外} = 101.325\mathrm{kPa}$；

（3）绝热可逆过程；

（4）绝热 $p_{外} = 101.325\mathrm{kPa}$。

解：（1）和（2）两过程的末态相同，为清楚起见，将系统的初末态表示如图 2-17 所示。系统中 He 的物质的量为

$$n = \frac{p_1V_1}{RT_1} = \frac{1013250 \times 0.01}{8.314 \times 273.15}\mathrm{mol} = 4.461\mathrm{mol}$$

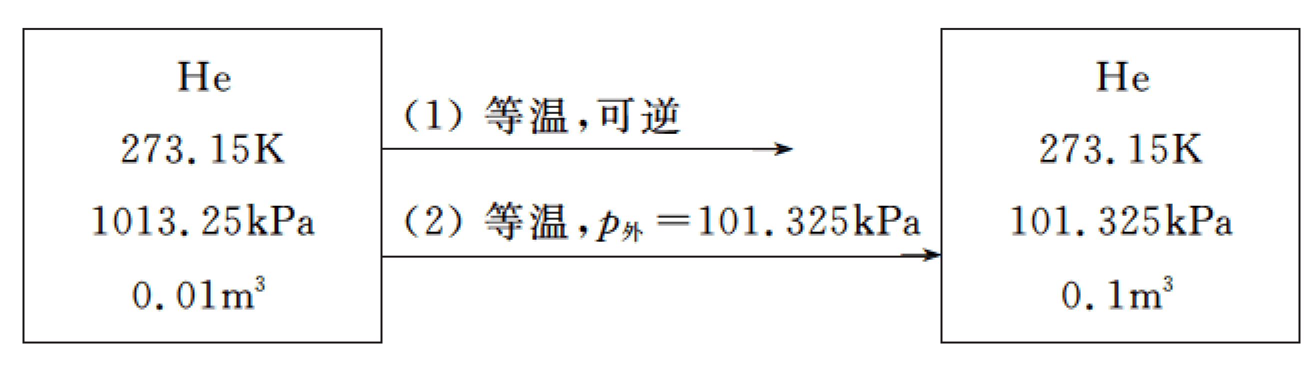


图　2-17

(1) 由于理想气体的 U 和 H 只是 T 的函数,所以等温过程中 U 和 H 均不发生变化,即

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0$$

$$Q = W = nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = p_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$= \left(1013250 \times 0.01\ln\frac{0.1}{0.01}\right)\text{J} = 2.33 \times 10^4\text{J}$$

(2) 此过程的初末态与(1)相同,因此状态函数变 ΔU 和 ΔH 必与(1)相同,

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0$$

$$Q = W = p_{外}\Delta V$$

$$= 101325 \times (0.1 - 0.01)\text{J} = 9.12 \times 10^3\text{J}$$

过程(2)是等温不可逆过程,功和热与可逆过程的不同。计算结果又一次说明等温可逆过程功值最大。

过程(3)和(4)如图 2-18 所示。

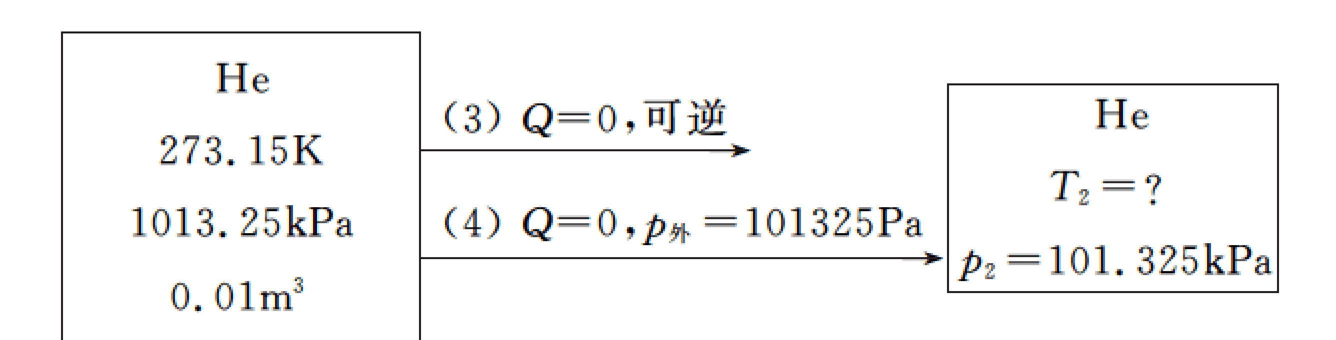


图　2-18

(3) 因为 ΔU 和 ΔH 只决定于 He 的初末态,而末态尚不清楚,因此首先用过程方程确定气体的末态。由式(2-42)得

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}T_1 = \left(\frac{1013250}{101325}\right)^{\frac{1-5/3}{5/3}} \times 273.15\text{K} = 108.80\text{K}$$

理想气体的 ΔU 和 ΔH 只与 T_1 和 T_2 有关,于是

$$\Delta U = C_V\Delta T = n\,\frac{3}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= 4.461 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (108.80 - 273.15)\text{J}$$

$$= -9.15 \times 10^3\text{J}$$

$$\Delta H = C_p\Delta T = n\,\frac{5}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= 4.461 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (108.80 - 273.15)\text{J}$$

$$= -1.53 \times 10^4\text{J}$$

因为绝热过程 $Q=0$，所以

$$W=-\Delta U=9.15\times10^3\,\mathrm{J}$$

(4) 此过程是不可逆过程，不服从过程方程，为求末态，须利用关系

$$W=-\Delta U$$

即

$$p_{外}(V_2-V_1)=-nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$$

$$p_{外}\left(\frac{nRT_2}{p_2}-\frac{nRT_1}{p_1}\right)=n\frac{3}{2}R(T_1-T_2)$$

$$p_{外}\left(\frac{T_2}{p_2}-\frac{T_1}{p_1}\right)=\frac{3}{2}(T_1-T_2)$$

$$101325\mathrm{Pa}\times\left(\frac{T_2}{101325\mathrm{Pa}}-\frac{273.15\mathrm{K}}{1013250\mathrm{Pa}}\right)=\frac{3}{2}\times(273.15\mathrm{K}-T_2)$$

解得

$$T_2=174.80\mathrm{K}$$

于是

$$\Delta U=n\frac{3}{2}R\Delta T$$

$$=4.461\times\frac{3}{2}\times8.314\times(174.80-273.15)\mathrm{J}=-5.47\times10^3\,\mathrm{J}$$

$$\Delta H=n\frac{5}{2}R\Delta T$$

$$=4.461\times\frac{5}{2}\times8.314\times(174.80-273.15)\mathrm{J}$$

$$=-9.12\times10^3\,\mathrm{J}$$

$$Q=0$$

$$W=-\Delta U=5.47\times10^3\,\mathrm{J}$$

由本题的计算结果，我们可以引出下面两个重要结论：

(1) 绝热可逆过程与绝热不可逆过程具有不同的末态。如果两过程的末态压力相同(或末态体积相同)，则绝热可逆过程功值较大。可以验证，此结论对于绝热压缩过程也成立。由于绝热可逆过程与绝热不可逆过程的功值不同，所以内能变不同，末态的内能不同，即两过程的末态不同。

(2) 在等温可逆膨胀过程中，系统做功的同时，从环境吸收等值的热量以维持温度不变。而在绝热可逆膨胀过程中，系统只做功不吸热，使得温度不断降低，因此，体积同是膨胀 $1\mathrm{m}^3$，绝热过程的压力变化要比等温过程的压力变化显著得多，即

$$\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{Q=0}\right|>\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|$$

在 p-V 图上，绝热线比等温线要陡，如图 2-19 所示。因为可逆膨胀过程的体积功 $W=\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V$，所以根据定积分的几何意

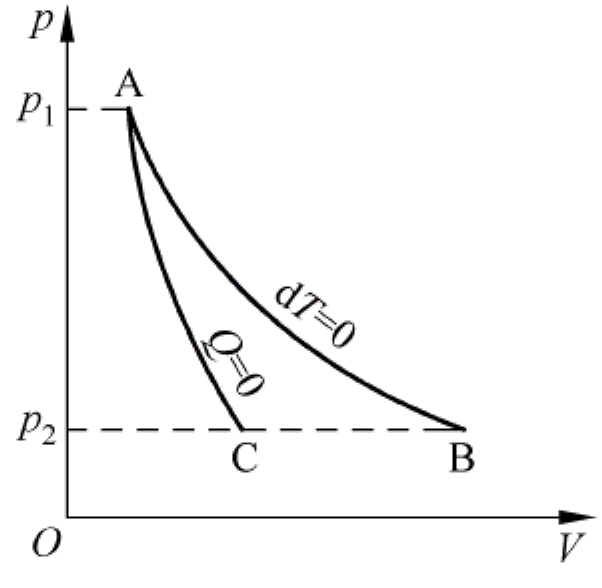


图 2-19　理想气体的等温线和绝热线

义,等温线 AB 和绝热线 AC 下面的面积分别代表等温可逆膨胀过程和绝热可逆膨胀过程的功。显然,等温可逆过程的功比绝热可逆过程的功大。这一点已被例题的计算结果证实。

*2.6 第一定律对于实际气体的应用

1843 年 Joule 所做的自由膨胀实验,由于环境(即水浴)的热容比气体大得多及测量不够精确等原因,没能观察到气体膨胀前后可能发生的温度变化。1852 年,Joule 和 Thomson(汤姆逊)设计了新的实验,克服了以上弊端,精确地观察了气体由于膨胀而发生的温度变化,后人称之为 Joule-Thomson 效应。

2.6.1 节流过程及其特点

图 2-20 是实验装置的示意图,在一个圆形绝热筒的中部,有一个用软木塞或丝绸等制成的多孔塞。当有气体流过多孔塞时,便会在塞两侧形成压力差。把压力和温度恒定在 p_1 和 T_1 的某种气体连续地压过多孔塞,使气体在多孔塞右边的压力恒定在 p_2($p_1>p_2$)。当气体经过一定时间达到稳定后,可以观察到双方气体的温度分别稳定在 T_1 和 T_2。这个过程称为节流过程。

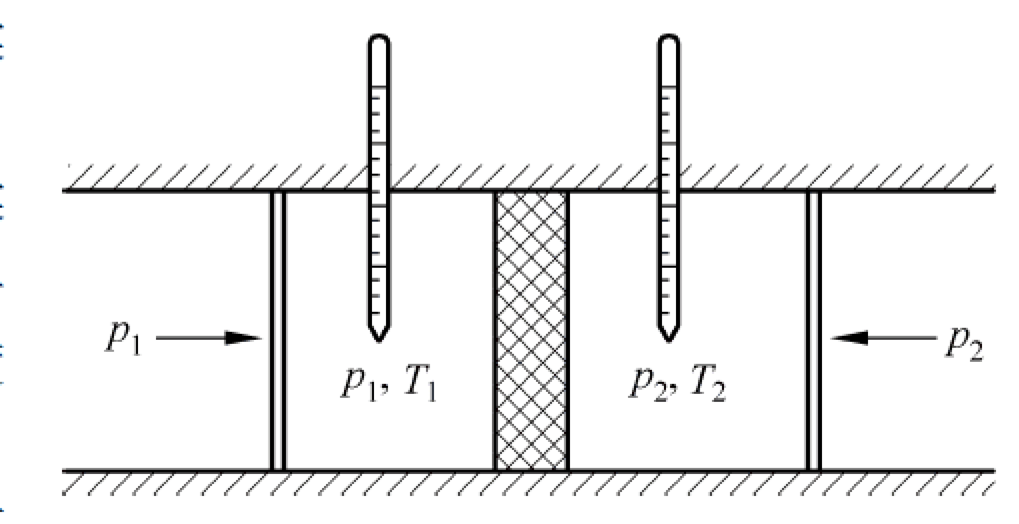


图 2-20 Joule-Thomson 实验示意图

实验结果表明,在 273K,101325Pa 时,经节流过程以后大多数气体温度降低,即 $\Delta T<0$。但不同气体温度降低的程度却各不相同。在相同的条件下节流,也有少数气体,例如 H_2,温度非但没有降低,反而升高,即 $\Delta T>0$,所以,节流过程中温度的变化与气体的本性有关。

以下我们讨论节流过程的共同特点。设一定量的某气体节流前处于 p_1,T_1,所占体积为 V_1;节流后到达多孔塞右边为 p_2,T_2,所占体积为 V_2。在节流过程中,这部分气体在多孔塞左边接收了环境所做的功 $p_1\Delta V=-p_1V_1$,而在多孔塞右边进行膨胀时对环境做功 $p_2\Delta V=p_2V_2$。因此,节流过程的净功

$$W = p_2V_2 - p_1V_1$$

由于过程绝热,$Q=0$,所以

$$\Delta U=-W$$

即

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

整理后可得

$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$$

即

$$H_2 = H_1 \tag{2-43}$$

因此,节流过程是等焓过程。有时也称之为等焓节流。此处“等焓”是指节流过程前后的焓值相等,即节流过程不引起焓值变化,$\Delta H=0$。

2.6.2 Joule-Thomson 系数及其应用

实验表明,各种气体 Joule-Thomson 效应的情况不同,为了定性和定量地描述各种气体

这种效应的情况，定义

$$\mu_{\text{J-T}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{2-44}$$

$\mu_{\text{J-T}}$称为 Joule-Thomson 系数，它表示在节流过程中，降低单位压力所引起的温度改变。若 $\mu_{\text{J-T}}>0$ 节流后温度降低，称正 Joule-Thomson 效应；若 $\mu_{\text{J-T}}<0$，节流后温度升高，称负 Joule-Thomson 效应。$\mu_{\text{J-T}}$的绝对值越大，表示 Joule-Thomson 效应的效果越显著。$\mu_{\text{J-T}}$的值与气体种类及其温度和压力有关，因此，对于同一种气体，其 $\mu_{\text{J-T}}$随气体的状态不同而变化。因此，$\mu_{\text{J-T}}$是气体的性质，即状态函数。

为了求得一种气体的 $\mu_{\text{J-T}}$，需要进行多次 Joule-Thomson 实验。在 p_1，T_1 的初始状态下，选定比 p_1 小的压力 p_2 做节流实验，测量温度 T_2，然后在 T-p 图上画出两点(T_1, p_1)和(T_2, p_2)，即图 2-21 中的点 1 和点 2。然后再选定新的压力 p_3，代替 p_2，重复这一实验，在图中画出点 3。经过多次实验，便在 T-p 图上得到许多等焓点，最后用一条平滑曲线把这些点连接起来，称为等焓曲线。曲线上任一点处的斜率$(\partial T/\partial p)_H$ 即是在该状态下气体的 $\mu_{\text{J-T}}$值。点 4 是等焓曲线上的极值点，其左边各点具有正 Joule-Thomson 效应，节流后气体变冷；其右边各点具有负 Joule-Thomson 效应，节流后气体变热。点 4 处 $\mu_{\text{J-T}}=0$，T_4 称为转化温度。在转化温度时，气体节流后不改变温度。每一种气体都有自己的转化温度。同一种气体其转化温度与其压力有关。例如 H_2 在 101325Pa 下的转化温度为 195K。如果我们采用不同的初始温度 T_1 进行上面的实验，就可得到许多条等焓曲线。将这些等焓曲线上的极值点用一条平滑曲线依次连接起来，便得到图 2-22 中的曲线，称为转化温度曲线。曲线上各点均无 Joule-Thomson 效应，转化温度曲线将坐标平面划分为两部分。在曲线包围的区域里 $\mu_{\text{J-T}}>0$，称为致冷区；曲线外面的区域 $\mu_{\text{J-T}}<0$，称为致温区。

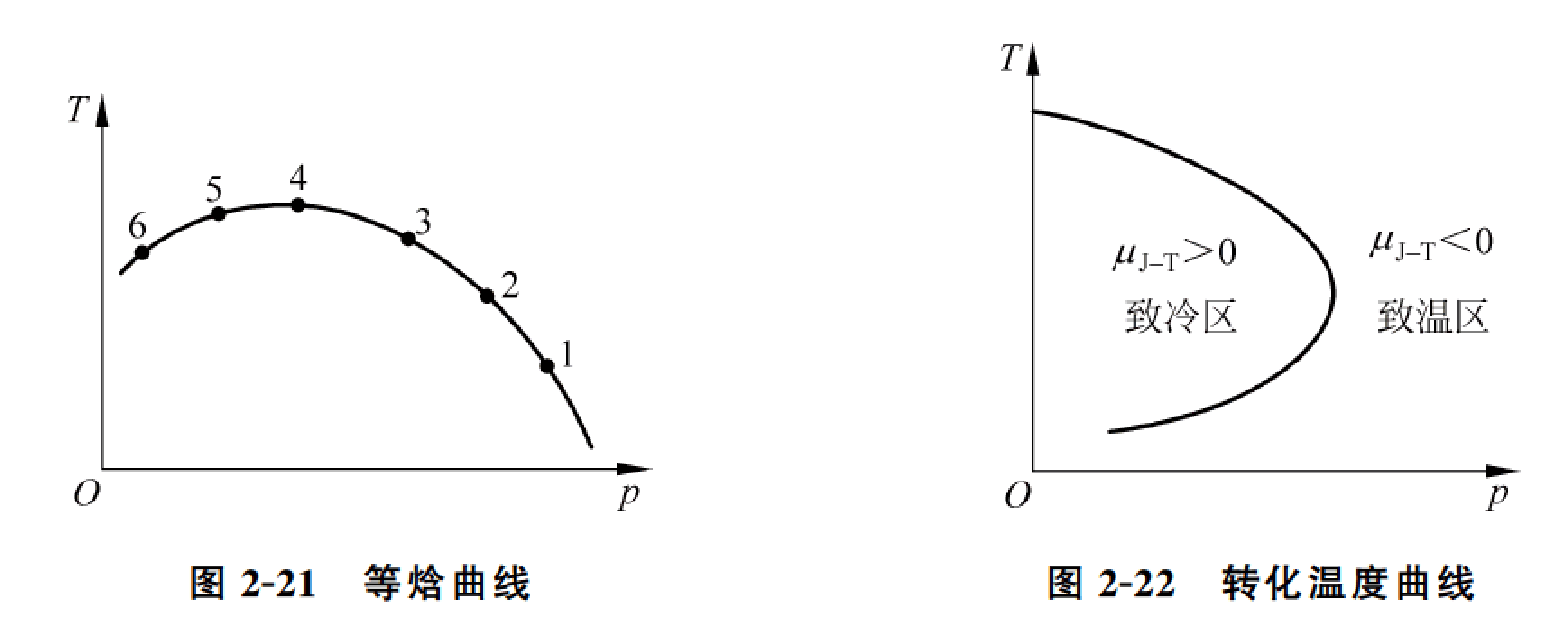


图 2-21　等焓曲线　　**图 2-22　转化温度曲线**

Joule-Thomso 效应有广泛的应用。在科学研究及生产活动中，经常通过气体或液体的节流过程来获得低温。另外，还经常利用 Joule-Thomson 效应使气体液化。当然，在这种情况下，只有在致冷区操作方能达到降温的目的。

2.6.3　实际气体的内能和焓

对于一定量的任意气体，

$$H = f(T, p)$$

所以

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

节流过程为等焓过程，$dH=0$，于是上式可写成

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

即

$$\mu_{J\text{-}T} = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \tag{2-45}$$

由于理想气体的焓只是温度的函数，$(\partial H/\partial p)_T=0$，所以 $\mu_{J\text{-}T}=0$，说明理想气体没有Joule-Thomson效应，理想气体节流后温度不发生变化。

除在转化温度外，实际气体 $\mu_{J\text{-}T}\neq 0$，且 $C_p\neq 0$，由式(2-45)知

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu_{J\text{-}T}C_p \neq 0$$

这表明，在保持温度不变的情况下，实际气体的 H 随压力的改变而改变，即实际气体的 H 不仅与 T 有关，而且与 p 有关。如果实验测定了气体的 $\mu_{J\text{-}T}$ 和 C_p，便可得到实际气体的焓与压力的关系。待学习第二定律之后，我们还可以利用气体的状态方程直接求得 $(\partial H/\partial p)_T$ 的值。总之，实际气体任意过程的焓变要通过下式

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

来求取。

以前我们曾讨论过，内压 $(\partial U/\partial V)_T$ 是分子间相互作用大小的标志，实际气体分子间有相互引力，所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0 \tag{2-46}$$

因为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

气体有较大的可压缩性，$(\partial V/\partial p)_T\neq 0$，因此

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \neq 0 \tag{2-47}$$

式(2-46)和式(2-47)表明，在保持温度不变的情况下，实际气体的内能随气体的体积和压力而变化，即实际气体的内能不只是 T 的函数，而且与 p 或 V 有关，因此，实际气体任意过程的内能变应通过下式

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

求取。待学习第二定律之后，就可通过气体状态方程计算式中的 $(\partial U/\partial V)_T$。

2.7　第一定律对于化学反应的应用——热化学

化学反应发生时，会吸收或放出热量。若一个化学反应在等温下进行且不做非体积功，反应系统吸收或放出的热量，称为该化学反应的热效应，也叫反应热。研究反应热的计算与

测量的科学称为热化学。热化学除了研究反应热以外，也研究伴随化学反应所发生的一切物理过程（如混合、相变等）的热效应。

在一定条件下，反应热与反应系统中化学反应进行的多少有关。例如，在 298.15K，101325Pa 时，反应系统中有 1mol C（石墨）完全燃烧，则放热 393.5kJ；如果系统中有 2mol C 完全燃烧，则放热 787.0kJ。为此，在讨论反应热之前，先引入一个描述化学反应进行多少的量——化学反应进度。

2.7.1　化学反应进度

任意化学反应

$$aR_1 + bR_2 + \cdots = eP_1 + fP_2 + \cdots$$

其中 $R_1, R_2, \cdots$ 是反应物；$P_1, P_2, \cdots$ 是产物；$a, b, \cdots, e, f, \cdots$ 是系数。若将反应物移到方程式右端，得

$$0 = -aR_1 - bR_2 - \cdots + eP_1 + fP_2 + \cdots$$

若用 B 代表反应系统中的任意物质，则上式可简写成

$$0 = \sum_B \nu_B B \tag{2-48}$$

式中 ν_B 是物质 B 的化学计量数，对于反应物它为负值，对于产物它为正值。化学计量数 ν_B 是没有量纲的纯数字。对于一个指定的物质 B，ν_B 与化学反应方程式的写法有关。例如反应 $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ 中 $\nu(N_2) = -1$。若将反应方程式写作 $2N_2 + 6H_2 \longrightarrow 4NH_3$，则 $\nu(N_2) = -2$。

设反应开始前系统中物质 B 的物质的量为 n_0，反应进行到某时刻时为 n_B，则 $\Delta n_B = n_B - n_0$。一般情况下，反应过程中各物质的量的变化并不相等：

$$\Delta n(R_1) \neq \Delta n(R_2) \neq \cdots \neq \Delta n(P_1) \neq \Delta n(P_2) \neq \cdots$$

但是这些增量是相互关联的，它们与各自化学计量数之比必定相等而与物质种类无关，即

$$\frac{\Delta n(R_1)}{\nu(R_1)} = \frac{\Delta n(R_2)}{\nu(R_2)} = \cdots = \frac{\Delta n(P_1)}{\nu(P_1)} = \frac{\Delta n(P_2)}{\nu(P_2)} = \cdots = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

令此比值为 ξ：

$$\frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \xi \tag{2-49}$$

ξ 称为化学反应进度。因为 ν_B 是无量纲的纯数，所以反应进度 ξ 与物质的量 n 有相同的量纲，其单位为 mol。

由反应进度的定义式(2-49)可以看出，反应开始前，$\Delta n_B = 0$，$\xi = 0$，随反应进行，Δn_B 的绝对值不断增大，ξ 也逐渐增大，所以反应进度 ξ 是表示化学反应进行程度的一个量。当系统中物质的量的变化 $\Delta n_B = \nu_B \text{mol}$ 时，$\xi = 1\text{mol}$，我们说系统中发生了 1mol 化学反应，因此，发生 1mol 化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 时，各物质的量的变化恰是 $\nu_B \text{mol}$。例如，当系统中发生 1mol 反应 $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ 时，N_2 和 H_2 分别减少 1mol 和 3mol，NH_3 增加了 2mol。

在反应过程中各物质的量变化时，ξ 值与物质种类无关。由于式(2-49)中的化学计量数 ν_B 与反应方程式的写法有关，因此 ξ 的值与方程式写法有关。例如，系统中有 1mol N_2 与 3mol H_2 反应生成 2mol NH_3 时，对反应

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \quad \xi = 1\text{mol}$$

而对反应

$$2N_2 + 6H_2 \longrightarrow 4NH_3 \quad \xi = 0.5\text{mol}$$

所以使用反应进度这个量时,必须用确定的反应方程式指定反应。这一点与使用物质的量时必须写出基本单元一样。

式(2-49)可写成

$$n_B - n_0 = \nu_B \xi$$

当化学反应进行时 n_0 和 ν_B 并不发生变化,对上式两端微分,得

$$dn_B = \nu_B d\xi \tag{2-50}$$

因此,我们可以利用式(2-50),将物质的量的变化用反应进度的变化来表示。用宏观参量 ξ 描述化学反应系统,是本世纪初由比利时的热力学家 De donder 首先提出的。上式表明将 ξ 作为变量具有重要意义。

2.7.2　化学反应的热效应

绝大多数化学反应是在等温等容或等温等压条件下发生的。因此,反应热是反应系统的 ΔU 或 ΔH,通常所说的反应热是指反应系统的 ΔH。为了便于比较不同的化学反应热效应的大小,通常研究在一定条件下反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的反应热时,人们不关心反应系统总的焓变,而关心发生 1mol 反应时系统的焓变,称反应的摩尔焓变,用符号 $\Delta_r H_m$ 表示。其中下标"r"代表化学反应过程,"m"代表反应进度为 1mol。如果反应系统中反应进度从 ξ_1 变化到 ξ_2 时焓变为 ΔH,则

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} \tag{2-51}$$

同样,等容反应热是指反应的摩尔内能变,即

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta U}{\Delta \xi} \tag{2-52}$$

既然反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ 的热效应是指发生 1mol 该反应时的焓变 $\Delta_r H_m$,因此在写热化学方程式时必须注明每一个物质的状态。通常若不写明温度和压力,则均指 298.15K,101325Pa。另外,在方程式之后写出反应热 $\Delta_r H_m$ 的值。例如,在 298.15K 10^5Pa 下,气体反应 $aA + bB \longrightarrow cC + dD$,放热 100kJ,应写作:

$$aA(g, 298.15K, 10^5 Pa) + bB(g, 298.15K, 10^5 Pa)$$
$$\longrightarrow cC(g, 298.15K, 10^5 Pa) + dD(g, 298.15K, 10^5 Pa)$$
$$\Delta_r H_m = -100\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此热反应方程式所代表的反应模型见图 2-23。它代表独立存在的 a mol 纯 A 气体和 b mol 纯 B 气体完全反应后,生成独立存在的 c mol 纯 C 气体和 d mol 纯 D 气体,此过程的焓变为 -100kJ,所以

$$\Delta_r H_m = (cH_{m,C} + dH_{m,D}) - (aH_{m,A} + bH_{m,B})$$

这里 $H_{m,A}$,$H_{m,B}$,$H_{m,C}$ 和 $H_{m,D}$ 分别为纯的气体 A,B,C 和 D 的摩尔焓。根据这种反应模型,

对于任意反应 $0=\sum_{B}\nu_B B$，反应热为

$$\Delta_r H_m = \sum_B \nu_B H_{m,B} \tag{2-53}$$

显然，这种模型与反应的实际情况不完全相符(因为实际反应既不进行完全，物质也不以纯态存在)，因此，这样计算出的 $\Delta_r H_m$ 与实际测量的反应热略有差异。但这种差异对于化工设计不致产生显著影响。

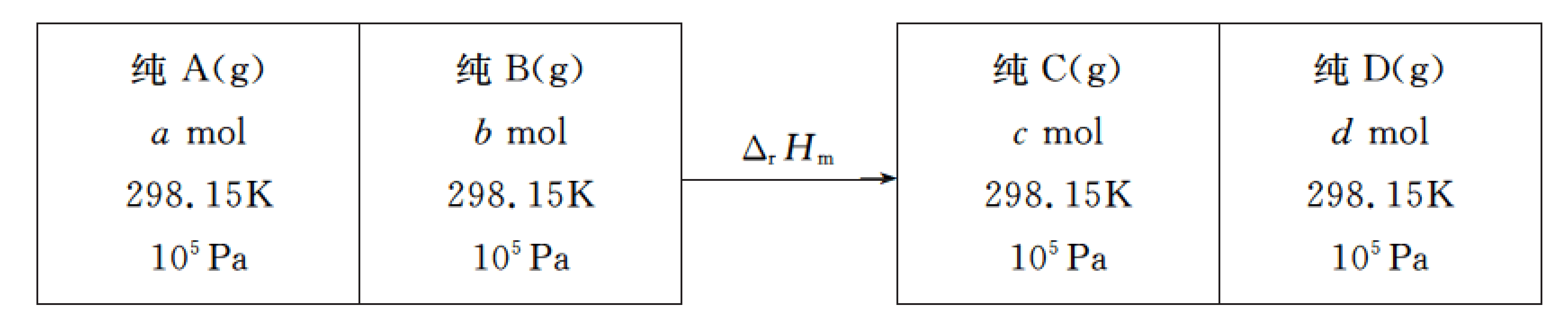


图 2-23　一种化学反应模型

原则上讲，应该用式(2-53)计算化学反应的热效应，但因为 $H=U+pV$，而 U 的绝对值无法知道，所以 H 的绝对值也无法知道。为了解决式(2-53)中 $H_{m,B}$ 的值，人们规定 298.15K 时标准状态的所有稳定单质的摩尔焓为零，记作

$$H_m^{\ominus}(\text{稳定单质},298.15\text{K}) = 0 \tag{2-54}$$

这一规定并不影响一个化学反应的 $\Delta_r H_m$。式(2-54)中上标"⊖"代表标准状态。习惯上，纯液体和纯固体的标准状态分别取 101325Pa 下的纯液体和纯固体，而气体的标准状态则取 101325Pa 下的理想气体。至于其他情况下物质的标准状态将在第 5 章中介绍。因为所有物质处在标准状态时的压力均规定为 101325Pa，所以该压力也称为标准压力，用符号 $p^{\ominus}$ 表示。按照式(2-54)的规定，任意物质 B 在任意状态时的 H_m 便有了相应的规定值。

若参与反应的所有物质都处于标准状态，该反应的摩尔焓变称为标准摩尔焓变，记作 $\Delta_r H_m^{\ominus}$，因此，$\Delta_r H_m^{\ominus}$ 就是指反应

$$\text{反应物 R(标准状态)} \longrightarrow \text{产物 P(标准状态)}$$

的摩尔焓变。

对于标准状态下的任意反应 $0=\sum_{B}\nu_B B$，显然

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B H_{m,B}^{\ominus} \tag{2-55}$$

由上述可知，一个反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 所对应的物质状态不同，但在指定温度下，两者的值较接近，因此经常用 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 来近似 $\Delta_r H_m$。

2.7.3　反应热的计算

如果直接利用式(2-53)或式(2-55)计算反应热，程序十分繁琐，于是人们逐渐摸索出几种更为行之有效的方法，以下分别予以介绍。

1. 代数法

在第一定律理论发展以前，1840 年 Hess(盖斯)在实验基础上归纳出如下规律：一个化学反应不论一步完成还是分几步完成，其热效应相同。即化学反应的热效应与中间经过的反应步骤无关，人们称之为 Hess 定律。热是过程量，本来与途径有关，但因为 Hess 的实验都是在等容或等压条件下完成的，因此反应热是 $\Delta_r U_m$ 或 $\Delta_r H_m$，二者只决定于反应系统的初末态而与中间步骤无关。从这个意义上说，Hess 定律是"U 和 H 是状态函数"的必然结果。

例 2-6 计算 298.15K 下反应

$$C(石墨) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \quad (1)$$

的 $\Delta_r H_{m,1}^{\ominus} = ?$

解：因为碳燃烧时不可能完全生成 CO，在实验上无法完全实现上述反应，所以该反应热无法进行实验测量。但 298.15K，101325Pa 时下面两个反应的热效应已被精确测出：

$$C(石墨) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad (2)$$

$$\Delta_r H_{m,2}^{\ominus} = -393.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \quad (3)$$

$$\Delta_r H_{m,3}^{\ominus} = -565.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

我们将反应(1)分如下两步完成：

$$C(石墨)+O_2(g) \xrightarrow{\Delta_r H_{m,1}^{\ominus} = ?} CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

$$C(石墨)+O_2(g) \xrightarrow{\Delta_r H_{m,2}^{\ominus}} CO_2(g) \xrightarrow{-\frac{1}{2}\Delta_r H_{m,3}^{\ominus}} CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

比较方程式(1),(2),(3)发现：式(1)＝式(2)$-\frac{1}{2}\times$式(3)

由 Hess 定律知：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{m,1}^{\ominus} &= \Delta_r H_{m,2}^{\ominus} - \frac{1}{2}\Delta_r H_{m,3}^{\ominus} \\ &= -393.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{1}{2} \times (-565.7)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -110.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由此看出，Hess 定律告诉我们：热化学反应方程式可以像普通代数式一样进行运算，同时它们的摩尔焓变也可以进行相应的运算。也就是说，若有几个化学反应相互关联，则它们的摩尔焓变必以相同的形式相互关联。这一规律对于其他的状态函数变(如 $\Delta_r U_m$ 等)都能适用。必须注意，对化学反应方程式进行运算时，相同物质的状态(聚集状态、温度、压力等)必须完全相同，才可作为同类项进行运算。

Hess 定律的意义在于，通过几个能够测量的反应热计算某个不可测量的反应热。

2. 由生成焓计算反应热

在标准状态下，由稳定单质生成 1mol 物质 B 的反应称为 B 的生成反应(其反应方程式中 B 的计量数为 1)，它的反应热叫做物质 B 的标准生成焓(也简称做生成焓)，用符号 $\Delta_f H_{m,B}^{\ominus}$表示，单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。下标“f”代表生成反应。

例如，298.15K 时 $H_2O(g)$的标准生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g,298.15\text{K})$实际上就是指 298.15K 时反应

$$H_2(\text{理想气体}, p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(\text{理想气体}, p^\ominus) \longrightarrow H_2O(\text{理想气体}, p^\ominus)$$

的摩尔焓变。同样，300K 时 CH_4(g)的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(CH_4, g, 300K)$实际上就是指 300K 时反应

$$C(\text{石墨}, p^\ominus) + 2H_2(\text{理想气体}, p^\ominus) \longrightarrow CH_4(\text{理想气体}, p^\ominus)$$

的摩尔焓变。其中用石墨而不用金刚石是因为在 300K，101325Pa 下石墨是 C 的稳定单质。

$\Delta_f H_m^\ominus$ 可通过测量生成反应的热效应而得到。对于那些不能进行或不易测量的生成反应，$\Delta_f H_m^\ominus$ 可通过易测反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 利用盖斯定律求得。显然，稳定单质的标准生成焓等于零。298.15K 时各种物质的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$均可从手册中查得，这些数据实际上是 298.15K，101325Pa 下物质摩尔焓的规定值。以下讨论如何由物质的标准生成焓计算反应热。例如，为了计算 298.15K 时反应

$$aR_1 + bR_2 \longrightarrow cP_1 + dP_2$$

的 $\Delta_r H_m^\ominus$，可将反应按如下设计的途径进行：

$$\begin{array}{ccc} aR_1(\text{标准状态}) + bR_2(\text{标准状态}) & \xrightarrow{\Delta_r H_m^\ominus = ?} & cP_1(\text{标准状态}) + dP_2(\text{标准状态}) \\ \downarrow \text{I} & & \nearrow \text{II} \\ \text{稳定单质(标准状态)} & & \end{array}$$

其中

$$\Delta H_\text{I} = -a\Delta_f H_m^\ominus(R_1) - b\Delta_f H_m^\ominus(R_2)$$
$$\Delta H_\text{II} = c\Delta_f H_m^\ominus(P_1) + d\Delta_f H_m^\ominus(P_2)$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m &= \Delta H_\text{I} + \Delta H_\text{II} \\ &= c\Delta_f H_m^\ominus(P_1) + d\Delta_f H_m^\ominus(P_2) - a\Delta_f H_m^\ominus(R_1) - b\Delta_f H_m^\ominus(R_2) \end{aligned}$$

其中 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)$可查手册。此结果表明，只要查得参与反应的各物质的生成焓，就可计算反应热。显然，对于 298.15K 时的任意反应 $0 = \sum_B \nu_B B$，有

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus \tag{2-56}$$

此式说明，标准状态下一个化学反应的反应热等于反应物和产物的生成焓的代数和，即等于产物的生成焓减去反应物的生成焓。运用上式计算反应热时，切勿忘记每种物质的生成焓须乘以它的化学计量数。

例 2-7　试计算反应

$$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)$。

解：298.15K，101325Pa 下，O_2 是稳定单质，所以 $\Delta_f H_m^\ominus(O_2) = 0$。由附录中查得 $H_2O(l)$ 和 $H_2O_2(l)$的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为$-285.84kJ \cdot mol^{-1}$和$-187.61kJ \cdot mol^{-1}$。据式(2-56)：

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298.15K) &= 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O) - 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O_2) \\ &= 2 \times (-285.84)kJ \cdot mol^{-1} - 2 \times (-187.61)kJ \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

$$=-196.46\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

此结果表明,在 298.15K,10132Pa 下,2mol H_2O_2(l)分解成液态水和氧气时放热 196.46kJ。

3. 由燃烧焓计算反应热

在标准状态下,1mol 物质 B 完全燃烧时的热效应,称 B 的标准燃烧焓,简称燃烧焓,用符号 $\Delta_c H^{\ominus}_{m,B}$表示,单位是 $J\cdot mol^{-1}$或 $kJ\cdot mol^{-1}$,其中下标"c"代表燃烧反应。完全燃烧的意思是指定燃烧产物:C 变成 CO_2(g);H 变成 H_2O(l);S,N 和 Cl 等元素分别变成 SO_2(g),N_2(g)和 HCl(水溶液)等。298.15K 时各种有机物的燃烧焓已列入物理化学手册。

可以证明,对于 298.15K 时的任意反应 $0=\sum_B \nu_B B$,存在下列关系:

$$\Delta_r H^{\ominus}_m = -\sum_B \nu_B \Delta_c H^{\ominus}_{m,B} \tag{2-57}$$

即标准状态下的反应热等于反应物的燃烧焓减去生成物的燃烧焓。在运用此式计算时切勿忘记每种物质的燃烧焓须乘以该物质的化学计量数。

一般情况下,物质的燃烧焓在数值上比生成焓要大得多,因此,相对说来,用燃烧焓计算反应热会造成较大的误差。对于那些热效应不大的化学反应,最好不用式(2-57)计算反应热。

2.7.4 反应热的测量

不论用哪种方法计算反应热,都需要足够的实验数据,因此热效应的测量是热化学的重要内容,也称做量热。量热技术是物理化学的一项重要实验技术。测量方法、技术以及仪器设备近些年来都有较大发展。

用以测定热效应的设备称为量热计。量热计有许多种,对于有气体参加且热效应很大的化学反应(如燃烧反应),通常用弹式量热计进行测定,如图 2-24 所示。将反应物装入一种叫做氧弹的刚体容器,设法使反应在其中发生,用温度计准确测定反应前后水浴温度的变化。如果知道了整个量热计的热容(可以通过许多种方法进行测定),就不难计算出该反应若在等温条件下发生时的热效应,即反应热。显然,用弹式量热计测得的是等容热。但在工作中用得最多的是等压热数据,下面我们讨论如何由等容热计算等压热。

设化学反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 分别经等温等压过程Ⅰ和等温等容过程Ⅱ完成(图 2-25),则等压热(反应Ⅰ的摩尔焓变)$Q_p=\Delta H_{\text{I}}$;等容热(反应Ⅱ的摩尔内能变)$Q_V=\Delta U_{\text{II}}$。过程Ⅰ和Ⅱ生成的产物,温度相同但压力和体积不同。

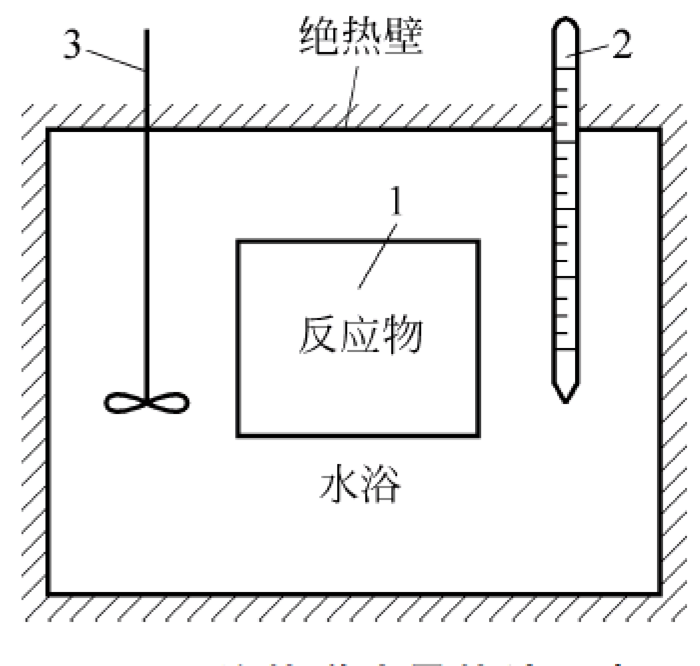


图 2-24 绝热弹式量热计示意图

1—氧弹;2—温度计;3—搅拌器

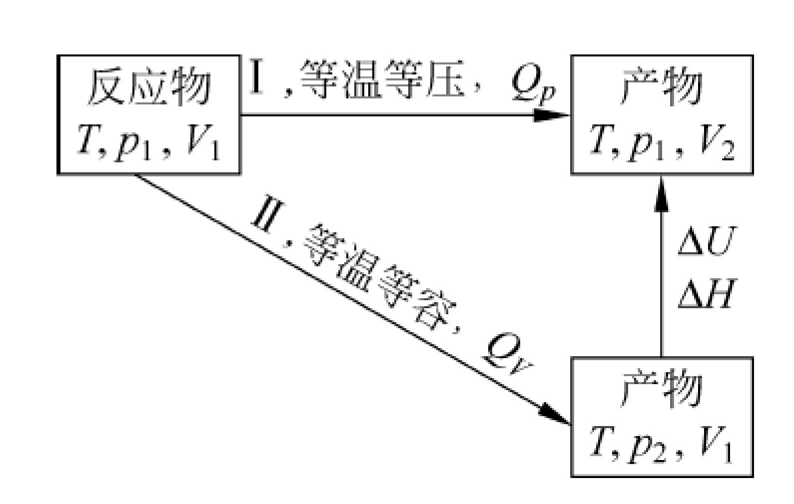


图 2-25 等压热与等容热的关系

如果反应物和产物均为理想气体，则

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H_{\mathrm{I}} = \Delta H_{\mathrm{II}} + \Delta H \\ &= \Delta U_{\mathrm{II}} + \Delta(pV)_{\mathrm{II}} + 0 \\ &= Q_V + \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \cdot RT \end{aligned} \qquad (2\text{-}58)$$

如果参与反应的物质没有气体，则在 p_1 和 p_2 相差不很大的情况下，可以忽略压力对于内能的影响，即 $\Delta U \approx 0$：

$$\Delta U_{\mathrm{I}} = \Delta U_{\mathrm{II}} + \Delta U \approx \Delta U_{\mathrm{II}}$$

因此

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H_{\mathrm{I}} = \Delta U_{\mathrm{I}} + \Delta(pV)_{\mathrm{I}} \\ &= \Delta U_{\mathrm{II}} + p_1(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

因为反应前后体积变化很小，所以略掉第二项得

$$Q_p = \Delta U_{\mathrm{II}}$$

即

$$Q_p = Q_V \qquad (2\text{-}59)$$

由式(2-58)和式(2-59)看出，无气体参加的反应等压热与等容热几乎相等，气体反应的等压热与等容热之差取决于气体化学计量数的代数和，所以，对于任意反应，等压热与等容热的关系为

$$Q_p = Q_V + \sum_{\mathrm{B(g)}} \nu_{\mathrm{B}} \cdot RT \qquad (2\text{-}60)$$

其中 $\sum_{\mathrm{B(g)}}$ 代表对气体物质进行加和。例如反应

$$2HCl(g) + Ca(OH)_2(s) \longrightarrow CaCl_2(s) + 2H_2O(l)$$

$$\sum_{\mathrm{B(g)}} \nu_{\mathrm{B}} = -2$$

所以

$$Q_p = Q_V - 2RT$$

例 2-8　0.500g 正庚烷放在 298.2K 的弹式量热计中，燃烧后温度升高 2.94K。若整个量热计的热容为 $8.177\mathrm{kJ \cdot K^{-1}}$，试计算 298.2K 时正庚烷的燃烧焓。

解：在 298.2K 时反应

$$C_7H_{16}(l) + 11O_2(g) \xrightarrow{\Delta_c H_m^{\ominus} = ?} 7CO_2(g) + 8H_2O(l) \qquad (1)$$

的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 即是正庚烷的燃烧焓 $\Delta_c H_m^{\ominus}$。

选量热计及氧弹中的所有物质为系统，则系统经历绝热等容过程：故 $\Delta U = 0$。在系统初末态之间设计一个新的途径如图 2-26 所示(其中 n 代表 C_7H_{16} 的物质的量)。

$$\Delta U = \Delta U_{\mathrm{I}} + \Delta U_{\mathrm{II}}$$

即

$$0 = \Delta U_{\mathrm{I}} + \Delta U_{\mathrm{II}}$$

所以

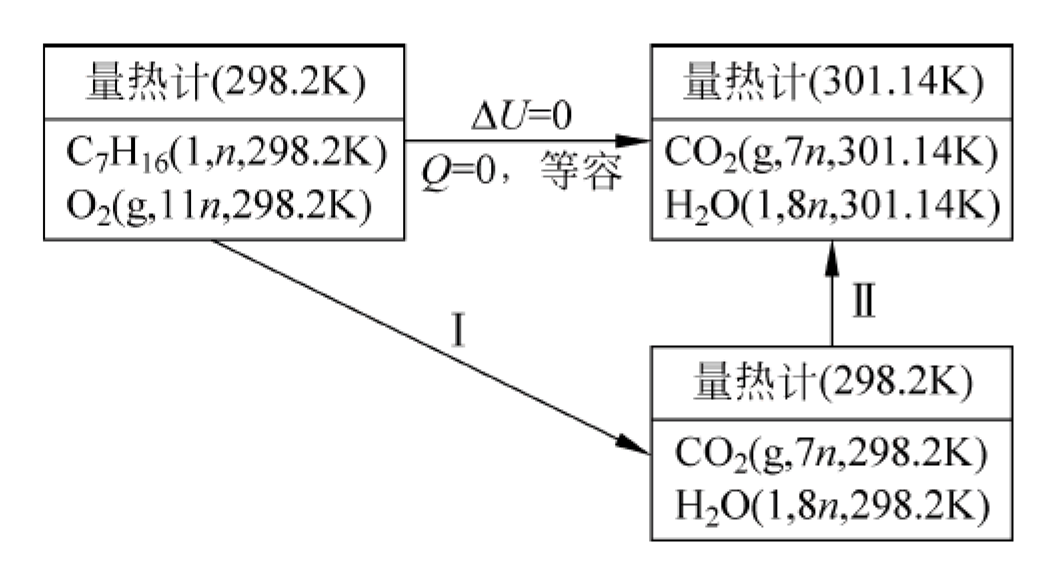


图 2-26

$$\Delta U_{\mathrm{I}} = -\Delta U_{\mathrm{II}} = -C_V\Delta T$$
$$= -8.177\times(2.94)\mathrm{kJ} = -24.04\mathrm{kJ}$$

显然，ΔU_{I} 是在等容情况下反应(1)在 $\Delta\xi=n$ 时的内能变，所以反应(1)的摩尔内能变(即反应热 Q_V)为

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta U_{\mathrm{I}}}{\Delta\xi} = \frac{\Delta U_{\mathrm{I}}}{n} = \frac{\Delta U_{\mathrm{I}}}{0.500\times10^{-3}\mathrm{kg}/M(\mathrm{C_7H_{16}})}$$
$$= \frac{-24.04}{0.500/100}\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = -4808\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

根据式(2-60)，得

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_{\mathrm{B(g)}}\nu_{\mathrm{B}}\cdot RT$$
$$= -4808\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} + (7-11)\times8.314\times298.2\times10^{-3}\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$= -4818\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

若近似认为 $\Delta_r H_m = \Delta_r H_m^{\ominus}$，则 C_7H_{16}(l)的燃烧焓等于 $-4818\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

2.7.5 反应热与温度的关系

压力对于反应热的影响很小，一般情况下可以忽略。下面讨论温度对于反应热的影响，即一个等温等压下的化学反应在只改变反应温度时其反应热如何变化。298.15K，101325Pa 下反应热的求法已在前面介绍过，现在解决在任意温度 T_2 及 101325Pa 下反应热的求法。

由式(2-53)知，对任意反应 $0=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B}$，

$$\Delta_r H_m = \sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}} H_{m,\mathrm{B}}$$

若在保持压力不变的情况下改变反应温度，则

$$\left(\frac{\partial\Delta_r H_m}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}H_{m,\mathrm{B}}}{\partial T}\right)_p = \sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\left(\frac{\partial H_{m\mathrm{B}}}{\partial T}\right)_p = \sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}C_{p,m,\mathrm{B}}$$

因为 $\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}C_{p,m,\mathrm{B}}$ 代表产物与反应物的热容之差，记作 $\Delta_r C_{p,m}$，其中下标“m”代表 1mol 化学反应，于是

$$\left(\frac{\partial\Delta_r H_m}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_{p,m} \tag{2-61}$$

此式是 Kirchhoff(基尔霍夫)于 1858 年提出来的,称做 Kirchhoff 公式。它描述了一个等温等压化学反应的热效应对反应温度的依赖关系:即产物与反应物的热容相差越大,反应热对于温度的变化就越敏感。若一个反应不引起热容变化,则该反应热不受温度影响。

若反应温度由 T_1 改变为 T_2,则须将上式在两温度之间积分:

$$\int_{\Delta_r H_m(T_1)}^{\Delta_r H_m(T_2)} d\Delta_r H_m = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

即

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT \tag{2-62}$$

此式是式(2-61)的积分形式,也称为 Kirchhoff 公式,其中 $\Delta_r H_m(T_1)$和 $\Delta_r H_m(T_2)$分别为温度 T_1 和 T_2 时反应的摩尔焓变。因此,只要知道参与反应的各物质的热容数据,即可由 T_1(一般是 298.15K)下的反应热求得任意温度 T_2 下的反应热。应该注意,只有在 T_1 到 T_2 之间参与反应的各种物质均不发生相变时式(2-62)才能使用。如果有相变发生,只能通过设计途径的办法进行计算。

例 2-9　由手册上查得如下数据:

$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l,298.15K) = -285.84 kJ \cdot mol^{-1}$,$C_{p,m}(H_2) = C_{p,m}(O_2) = 29.1 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,$C_{p,m}(H_2O,g) = 33.6 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,$C_{p,m}(H_2O,l) = 75.3 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$,$\Delta_l^g H_m(H_2O) = 40.6 kJ \cdot mol^{-1}$,试计算 423.15K 时水蒸气的生成焓。

解:在 101325Pa 下,水的温度由 298.15K 改变为 423.15K,液体水将汽化为水蒸气,因此不能简单套用 Kirchhoff 公式。设计如图 2-27 所示的途径:

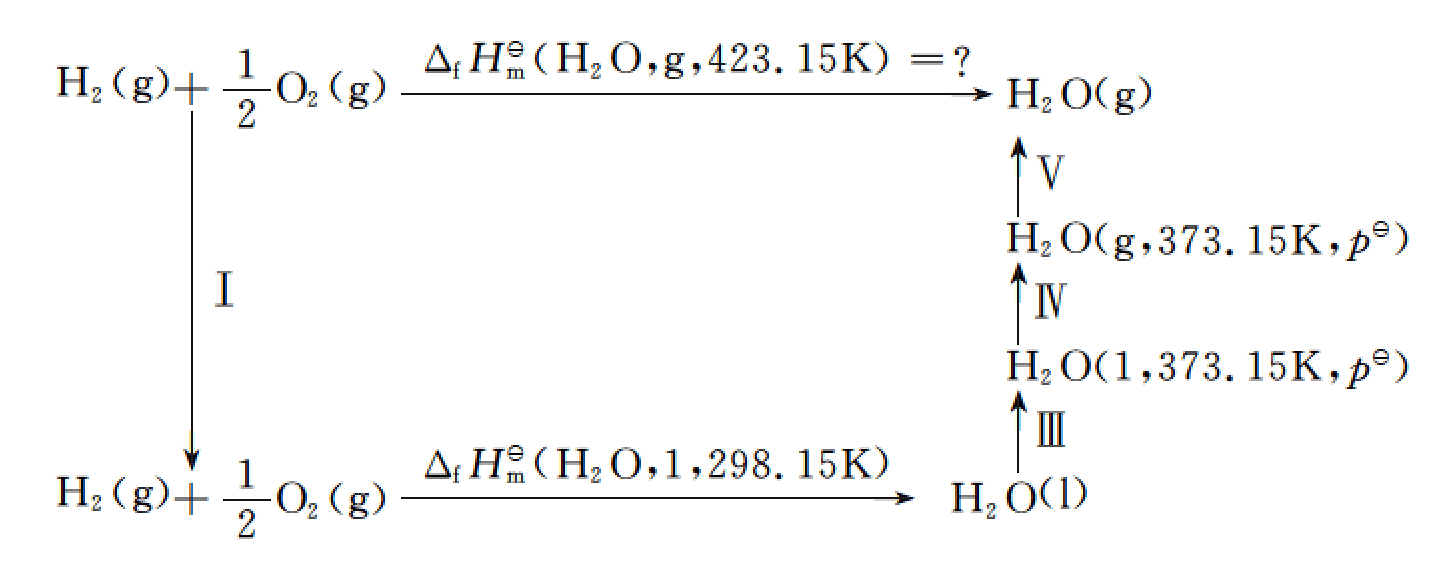


图 2-27　设计的途径

$$\Delta H_{I} = \int_{423.15K}^{298.15K} \left[C_{p,m}(H_2) + \frac{1}{2} C_{p,m}(O_2) \right] dT$$

$$= \frac{3}{2} \times 29.1 \times (298.15 - 423.15) J \cdot mol^{-1}$$

$$= -5.456 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_{III} = C_{p,m}(H_2O,l) \cdot (373.15K - 298.15K)$$

$$= 75.3 \times (373.15 - 298.15) J \cdot mol^{-1}$$

$$= 5.648 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_{IV} = \Delta_l^g H_m(H_2O) = 40.6 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_{\mathrm{V}} = \int_{373.15\mathrm{K}}^{423.15\mathrm{K}} C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{H_2O,g})\mathrm{d}T$$
$$= 33.6 \times (423.15 - 373.15)\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$
$$= 1.680 \times 10^3 \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

所以

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O,g},423.15\mathrm{K})$$
$$= \Delta H_{\mathrm{I}} + \Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O,l},298.15\mathrm{K}) + \Delta H_{\mathrm{III}} + \Delta H_{\mathrm{IV}} + \Delta H_{\mathrm{V}}$$
$$= (-5.456 - 285.84 + 5.648 + 40.6 + 1.680)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$= -243.4\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

设计途径计算状态函数变是热力学的基本方法之一,它是各种计算反应热方法的本质,因此,掌握这种方法远比记住那些具体计算公式重要。通过第一定律的学习。一定要把这种处理问题的方法真正学会。

*2.7.6　非等温反应系统

有些化学反应以较快的速率进行,反应系统与环境不能及时交换热量,致使反应系统温度发生变化,产物温度与反应物不同。一般说来,只要知道了产物温度,即可计算该过程的热效应。若过程等压,热效应为 $\Delta_r H_m$;若过程等容,热效应为 $\Delta_r U_m$。于是可通过设计途径的方法计算它们的值。例如,温度为 T_1 的反应物经等压(如 101325Pa)反应生成温度为 T_2 的产物,则 $\Delta_r H_m$ 可按如下方法求得:

$$\begin{array}{ccc} a\mathrm{R}(T_1,p^{\ominus}) & \xrightarrow{\Delta_r H_m = ?} & b\mathrm{P}(T_2,p^{\ominus}) \\ \downarrow \mathrm{I} & & \uparrow \mathrm{III} \\ a\mathrm{R}(298.15\mathrm{K},p^{\ominus}) & \xrightarrow{\mathrm{II}} & b\mathrm{P}(298.15\mathrm{K},p^{\ominus}) \end{array}$$

步骤Ⅰ是反应物 R 的简单变温过程:

$$\Delta H_{\mathrm{I}} = \int_{T_1}^{298.15\mathrm{K}} aC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{R})\mathrm{d}T$$

步骤Ⅱ是 298.15K 的化学反应,可由生成焓求焓变:

$$\Delta H_{\mathrm{II}} = b\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{P}) - a\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{R})$$

步骤Ⅲ是产物 P 的简单变温过程:

$$\Delta H_{\mathrm{III}} = \int_{298.15\mathrm{K}}^{T_2} bC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{P})\mathrm{d}T$$

所以,只要从手册上查得各物质的热容及生成焓数据,便可求得以上三步骤的焓变,可通过

$$\Delta_r H_m = \Delta H_{\mathrm{I}} + \Delta H_{\mathrm{II}} + \Delta H_{\mathrm{III}}$$

求得非等温反应的热效应。

对于非等温反应系统,如果知道该过程的热效应,往往能够求得产物温度。

例 2-10　在 298.15K,101325Pa 下把甲烷与理论量的空气(设空气中 $n(\mathrm{O_2}):n(\mathrm{N_2})=1:4$)混合后,等压下使之燃烧,求火焰所能达到的最高温度。

解:如果视为绝热反应,则末态温度即为最高火焰温度。初态为 $n(\mathrm{CH_4}):n(\mathrm{O_2}):$

$n(N_2)=1:2:8$。现设计由步骤Ⅰ和Ⅱ组成的新途径(见图 2-28)。

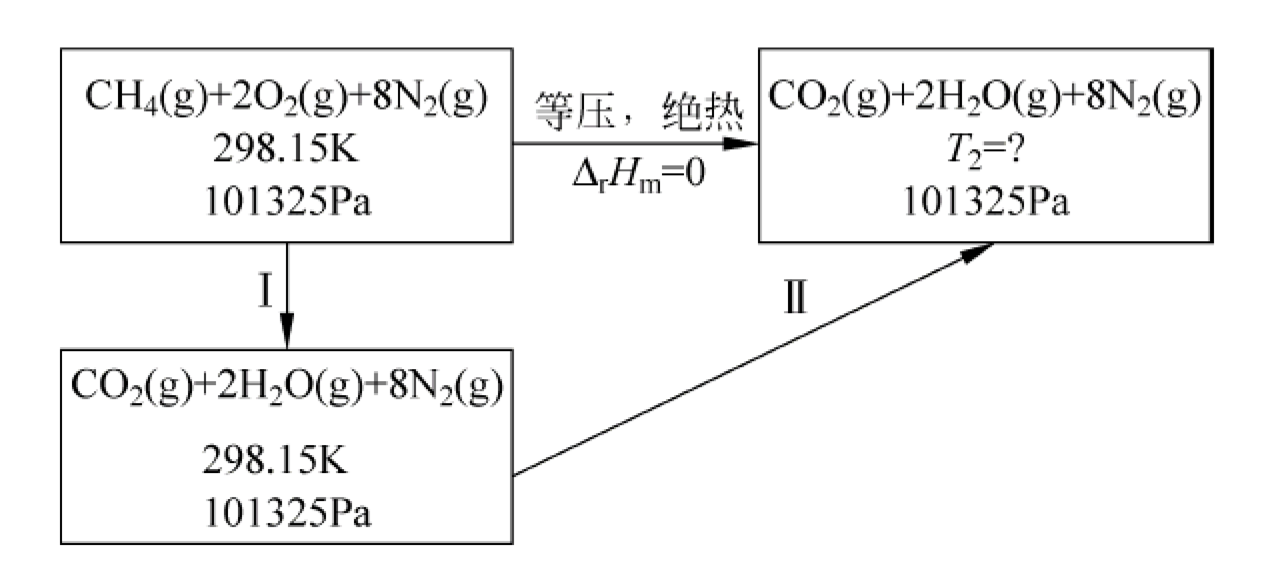


图 2-28　新途径

步骤Ⅰ为 298.15K 时的化学反应,焓变可由生成焓求得:

$$\Delta H_{\mathrm{I}} = -802.32\times 10^3 \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

过程Ⅱ为简单变温过程:

$$\Delta H_{\mathrm{II}} = \int_{298.15\mathrm{K}}^{T_2}[C_{p,m}(CO_2)+2C_{p,m}(H_2O,g)+8C_{p,m}(N_2)]\mathrm{d}T$$

由热容数据,运算后得

$$\begin{aligned}\Delta H_{\mathrm{II}}/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}}) &= \int_{298.15}^{T_2/\mathrm{K}}[305.12+104.56\times 10^{-3}T/\mathrm{K} \\ &\quad -125.02\times 10^{-7}(T/\mathrm{K})^2]\mathrm{d}T/\mathrm{K} \\ &\approx 305.12T_2/\mathrm{K}-305.12\times 298+\frac{1}{2}[104.56\times 10^{-3}(T_2/\mathrm{K})^2 \\ &\quad -104.56\times 10^{-3}\times 298.15^2]\end{aligned}$$

因为

$$\Delta_r H_m = \Delta H_{\mathrm{I}} + \Delta H_{\mathrm{II}} = 0$$

所以

$$898095 \approx 305.12T_2/\mathrm{K}+52.28\times 10^{-3}(T_2/\mathrm{K})^2$$

解得

$$T_2 = 2151\mathrm{K}$$

以上主要讨论了等压反应热(即 $\Delta_r H_m$)的部分内容。原则上讲,所介绍的规律和方法也适用于相变过程。通过本章内容的学习,不仅要掌握一些基本概念,还应该初步掌握分析和处理问题的规律,从而为下一章的学习打好基础。

总之,在解决热力学有关问题时,应该注意以下几点:

(1) 明确系统。如果题目本身没有明确指定,首先根据问题的性质确定系统。

(2) 明确系统的初态和末态。对于封闭系统,初末状态的物料应该守恒。

(3) 明确系统经历的实际过程的特点。

(4) 在计算状态函数变时,若实际过程不能或不易求得,可通过设计途径进行计算。

(5) 功和热是过程量,不可以设计途径进行计算。

习题

2-1　如图 2-29 所示,若系统从状态 1 变到状态 2 是沿途径 1—a—2 进行时,系统从环

境得到了167.4J的功,同时放出397.5J的热量。试问:(1)当系统沿途径1—b—2变化时,系统得到83.68J的功,这时放热多少焦[耳]?(2)若系统沿途径c由状态2回到状态1,系统做125.5J的功,则系统吸收或放出多少热量?

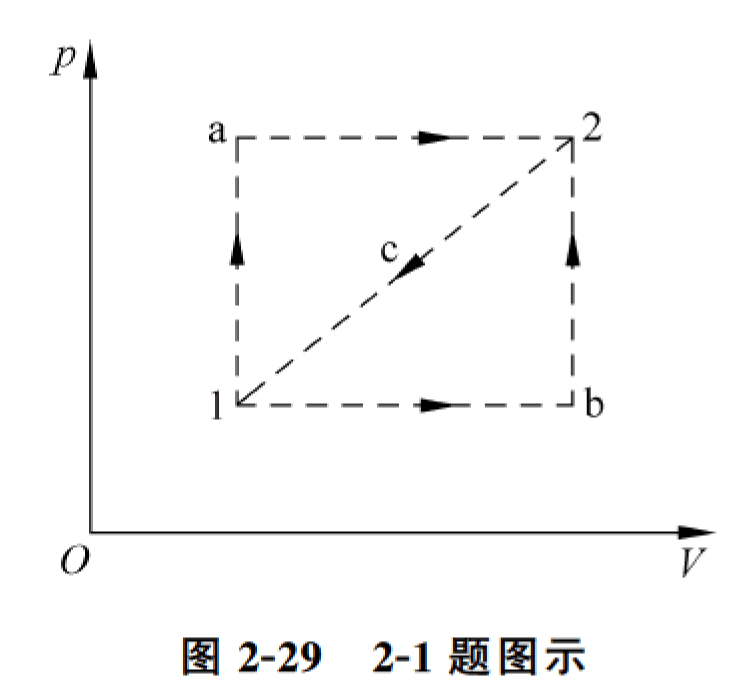


图 2-29 2-1题图示

2-2 一理想气体在恒压101325Pa下由$10dm^3$可逆膨胀到$16dm^3$,同时吸热1255J,计算此过程的ΔU和ΔH。

2-3 (1) 1mol $H_2O(l)$,在373K和外压等于101325Pa时完全蒸发成水蒸气,试求蒸发过程中环境所得到的功,已知在373K,101325Pa时1kg $H_2O(l)$体积为$1.043\times10^{-3}m^3$,1kg $H_2O(g)$的体积为$1.677m^3$,汽化热为$40.63kJ\cdot mol^{-1}$。

(2) 假定液态水的体积忽略不计,试求蒸发过程中的功,并计算所得结果的相对误差,此结果说明什么问题?

(3) 假定把水蒸气看做理想气体,且略去液态水的体积,求系统所做的功。

(4) 求(1)中变化的ΔH和ΔU。

(5) 解释为何汽化热大于系统所做的功。

2-4 在298.2K下,将50g N_2等温可逆压缩,从101325Pa压缩到202650Pa,试计算此过程的功。如果被压缩了的气体反抗101325Pa的恒外压进行等温膨胀到原来的状态,此膨胀过程的功为多少?

2-5 1mol某Van der Waals气体$0.010m^3$,在300K等温可逆膨胀到$0.030m^3$。已知该气体的Van der Waals常数$a=0.5563Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}$,$b=8.4\times10^{-5}m^3\cdot mol^{-1}$,计算此过程的功。

2-6 设某气体的一循环过程如图2-30,问如何在该图上表示以下各量:

(1) 循环过程ABCA中系统所做的功;

(2) 过程B→C的ΔU;

(3) 过程B→C的Q。

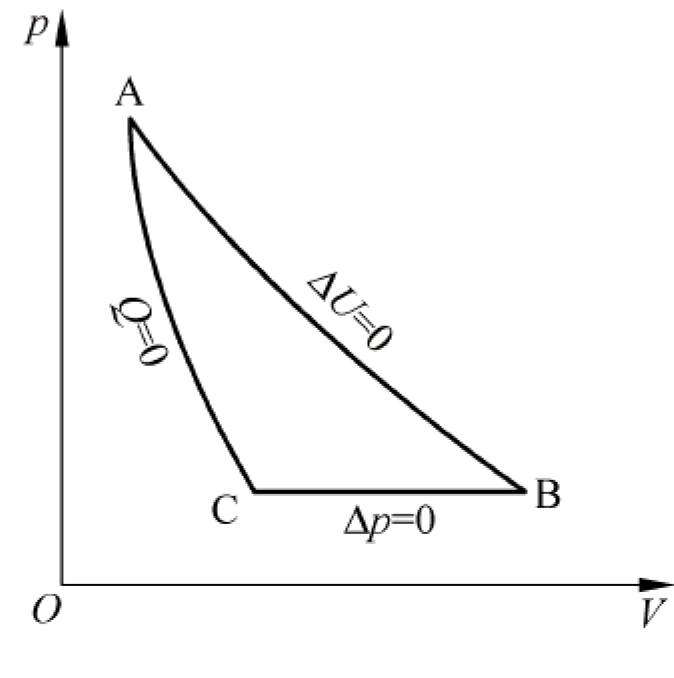


图 2-30 2-6题图示

2-7 1mol理想气体He,由0℃,202650Pa变成50℃,101325Pa,经由甲、乙两种途径,甲:①等压加热,②等温可逆膨胀;乙:③等温可逆膨胀,④等压加热。分别求①至④各步骤以及甲、乙两种途径的$W,Q,\Delta U,\Delta H$。计算结果说明什么问题?

2-8 1mol $H_2(g)$在298.2K,101325Pa下经绝热可逆压缩到$5dm^3$,计算:

(1) 氢气的最终压力;

(2) 氢气的最终温度;

(3) 环境所做的功。

2-9 在300℃及0~6.080MPa的范围内,N_2的Joule-Thomson系数可用下式表示:

$$\mu_{J\text{-}T}/(K\cdot Pa^{-1}) = 1.401\times10^{-7} - 2.532\times10^{-14}(p/Pa)$$

设此式与温度无关。当N_2自6.080MPa节流膨胀到2.027MPa,求温度的变化。

2-10 已知298.2K,101325Pa下的下列数据:

燃烧焓：$CH_2=CHCN$(l,丙烯腈)　　$-1761kJ \cdot mol^{-1}$

C(石墨)　　$-393.5kJ \cdot mol^{-1}$

$H_2(g)$　　$-285.8kJ \cdot mol^{-1}$

生成焓：HCN(g)　　$129.7kJ \cdot mol^{-1}$

$C_2H_2(g)$　　$226.8kJ \cdot mol^{-1}$

又知 298.2K 时丙烯腈(l)的蒸发热为 $32.8kJ \cdot mol^{-1}$，求反应

$$HCN(g)+C_2H_2(g) \longrightarrow CH_2=CHCN(g)$$

在 298.2K，101325Pa 下的 $\Delta_r H_m$。

2-11　在 101325Pa，303K 附近，H_2 和 Cl_2 在恒压量热计中化合，生成 0.1527mol HCl 时温度上升 0.9116K。上述仪器在相同条件下，测得升温 1.0000K 要消耗 15418J 的电能。试求 303K 时 HCl 的生成焓是多少？若上述物质均为理想气体，上述反应的 Q_V 为多少？

2-12　试计算 473.2K 101325Pa 下反应 $H_2(g)+I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$ 的 $\Delta_r H_m$。已知：$I_2(g)$，$I_2(l)$ 和 $I_2(s)$ 的 $C_{p,m}$ 分别 $36.86J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$62.76J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 和 $55.65J \cdot K^{-1} mol^{-1}$，$I_2(l)$的沸点为 2116K，汽化热为 $42677J \cdot mol^{-1}$，$I_2(s)$的熔点为 386.7K，熔化热为 $16736J \cdot mol^{-1}$；在 291.2K，101325Pa 时反应 $H_2(g)+I_2(s) \longrightarrow 2HI(g)$的 $\Delta_r H_m=49450J \cdot mol^{-1}$。若需其他数据请自己查索。

2-13　在 298K，101325Pa 时，把甲烷与理论需要量的空气混合，在等压下燃烧，求所能达到的最高温度。

2-14　在 101325Pa 下，把一个极微小的冰块投入 100g 268K 的过冷水中，结果使系统的温度变为 273K，并有一定数量的水凝结成冰。由于过程进行得很快，可以看做绝热过程。已知冰的熔化热为 $6.003kJ \cdot mol^{-1}$，在 268～273K 水的热容为 $75.8J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

(1) 写出系统的物态变化，并求 ΔH。

(2) 求析出冰多少克？

2-15　根据下列反应的反应热，求 298K 时 AgCl 的生成焓。

$$Ag_2O(s)+2HCl(g)=2AgCl(s)+H_2O(l), \quad \Delta_r H_{m,1}^{\ominus}=-324.9kJ \cdot mol^{-1}$$

$$2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=Ag_2O(s), \quad \Delta_r H_{m,2}^{\ominus}=-30.57kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=HCl(g), \quad \Delta_r H_{m,3}^{\ominus}=-92.31kJ \cdot mol^{-1}$$

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l), \quad \Delta_r H_{m,4}^{\ominus}=-285.8kJ \cdot mol^{-1}$$

2-16　Deacon 法制氯气时，用 O_2 和 HCl(g) 以 $n(O_2):n(HCl)=1:2$ 的比例混合。然后在 298K 时通入 659K 的容器中(容器中有催化剂)。气体缓慢通入，平衡后有 80%的 HCl(g)转变为 $Cl_2(g)$和 $H_2O(g)$，试计算每通入 1mol HCl(g)，自平衡容器放出的热量为多少？(为保持容器的温度不变，所放出的热应及时用冷却设备除去)。

2-17　1mol NaCl 溶于水中形成含 NaCl 20%(质量分数)的溶液，此过程的 $\Delta_{sol}H$ 在 20℃和 25℃时分别为 3230J 和 2920J，已知 $C_{p,m}$(NaCl,s)和 $C_{p,m}(H_2O,l)$分别为 $50.0J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$和 $75.5J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，试求溶液的比热容(以 $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$为单位)。

2-18　1mol $N_2(g)$在 300K，101325Pa 下被等温压缩到 500×101325Pa，计算其 ΔH，已

知 Van der Waals 常数为 $a=0.1358\mathrm{Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}}$，$b=3.9\times10^{-5}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$，并且

$$\mu_{\text{J-T}}=\left(\frac{2a}{RT}-b\right)\Big/C_{p,\mathrm{m}}\quad(C_{p,\mathrm{m}}=20.92\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})$$

2-19　证明：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

$$C_p-C_V=-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-V\right]$$

2-20　1mol 373.2K，101325Pa 的 $H_2O(l)$ 向真空蒸发成 373.2K，101325Pa 的水蒸气，吸热 aJ，问过程的 ΔU 和 ΔH 各为多少？

2-21　在一绝热恒容容器中有一绝热隔板用销钉固定。隔板两边均装 1mol $N_2(g)$，状态如图 2-31 所示。拔掉销钉后隔板移到一个新的平衡位置。以容器内 N_2 为系统，求此过程的 ΔU 和 ΔH 各等于多少？

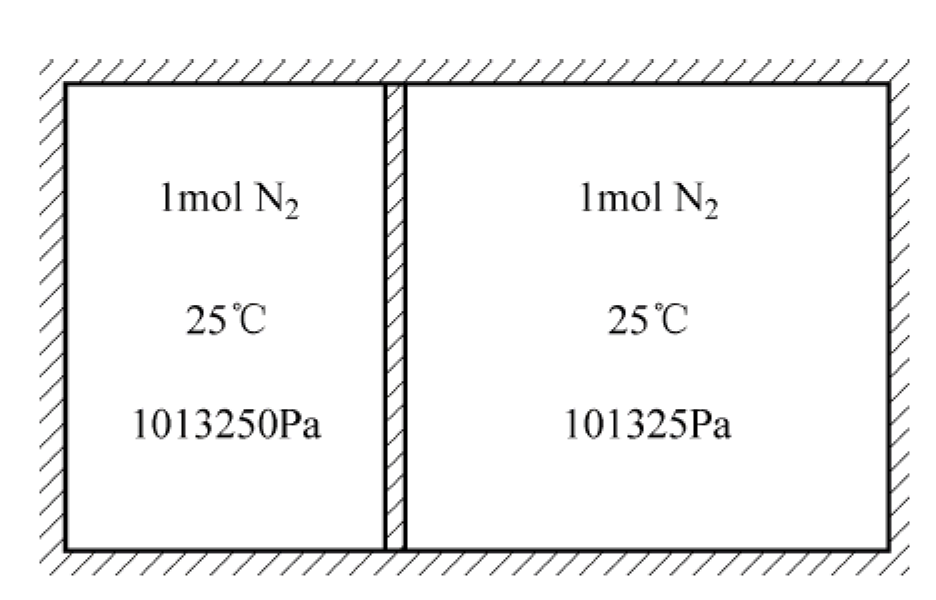


图 2-31　2-21 题图示

2-22　某理想气体的 $C_{p,\mathrm{m}}=35.9\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。

(1) 当 2mol 此气体在 298K，15×101325Pa 时，经绝热可逆膨胀到最后压力为 5×101325Pa；

(2) 上述气体在 5×101325Pa 的恒外压时绝热膨胀到 5×101325Pa。

试求以上两过程的 W，ΔU 和 ΔH。

2-23　1mol 理想气体 He，初态为 202650Pa，11.2dm^3，经 pT＝常数的可逆过程压缩到末态为 4×101325Pa，求：

(1) 末态的体积和温度；

(2) ΔU 和 ΔH；

(3) 所做的功。

2-24　298.2K，101325Pa 下，某电池内发生化学反应的同时，放热 10J，做电功 20J，求此过程的 ΔH。

2-25　373.2K 时水的 $\Delta_l^g H_m=40.6\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，水蒸气的 $C_{p,\mathrm{m}}$ 为 $35\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。若将 1mol 373.2K 的 $H_2O(l)$ 放入一个足够大的绝热真空容器中，水是否全部汽化？

2-26　有一绝热真空容器，在其上面穿一小孔，空气(273.2K，101325Pa)便由小孔慢慢流入容器内，直至容器内空气为 101325Pa，求容器内空气的温度。假设空气为双原子理想气体。

2-27　在 373.2K，101325Pa 下水的汽化热为 $40.6\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。如果汽化过程处于一个抽成真空的容器中，在 373.2K 时，1mol $H_2O(l)$ 全部变成水蒸气后，容器压力恰好为 101325Pa，求此过程的 Q，W，ΔU 和 ΔH 各为多少？

2-28　1mol 理想气体 He 经 p/V＝常数的可逆过程由状态(T_1,p_1)到达(T_2,p_2)，试计算此过程中 He 的热容。

2-29　将一根橡皮带拉长，它即产生一对抗力 f，f 是 T 及长度 l 的函数，设橡皮带之内

能是 T 和 l 的函数，证明其热容

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - f\right]\frac{dl}{dT}$$

设以 G 代表 $(U-fl)$，则

$$C = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_f + \left[\left(\frac{\partial G}{\partial f}\right)_T + l\right]\frac{df}{dT}$$

2-30　一气体的状态方程为 $pV_m=RT+ap$，其中 a 只是 T 的函数。

(1) 在等压下将气体自 T_1 升温至 T_2，求 W；

(2) 若在等温下由 V_1 可逆膨胀到 V_2，求 W。

2-31　(1) 一个礼堂的体积是 $1000m^3$，室温是 10℃，气压为 101325Pa，今欲将温度升至 20℃，求应供给的热量。已知空气的 $C_{p,m}=29.3J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。

(2) 若将上述礼堂内温度自 20℃降回到 10℃，而当时室外温度为 0℃，求需导出的热量。

2-32　某化学反应在烧杯中进行时放热 6276J。今设计一电池，让此反应在电池中进行，做电功 3347J。若两个过程的初末态分别相同，而且可忽略掉体积功，问反应在电池中进行时放热多少？

2-33　已知 $CO_2(g)$ 的 Joule-Thomsom 系数

$$\mu_{J\text{-}T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 1.070\times10^{-5}K\cdot Pa^{-1}$$

求在 298.2K 时将 50g CO_2 由 101325Pa 等温压缩至 1013250Pa 时的 ΔH。已知 $C_{p,m}(CO_2, g)=36.61J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。

2-34　298.2K 时，物质的量为 n 的 NaCl(s) 溶于 1kg 水中，其溶解热可表示为：

$$\Delta_{sol}H/J = 3862n/mol + 1992(n/mol)^{3/2} - 3012(n/mol)^2 + 1019(n/mol)^{5/2}$$

试计算：

(1) 1mol NaCl 形成质量摩尔浓度为 $1mol\cdot kg^{-1}$ 的溶液时的溶解热；

(2) 将(1)中溶液冲稀到 $0.1mol\cdot kg^{-1}$ 时的稀释热；

(3) 浓度为 $1mol\cdot kg^{-1}$ 的溶液的微分溶解热；

(4) 1mol NaCl(s) 加入到大量的无限稀薄的溶液中的溶解热。

2-35　反应 $CaO(s)+CO_2(g)\longrightarrow CaCO_3(s)$ 的反应热与温度间的关系如下：

$$\Delta_r H_m/(J\cdot mol^{-1}) = -177820 - 2.761T/K + 9.02\times10^{-3}(T/K)^2 + 17.15\times10^3(T/K)^{-1}$$

求 $\Delta_r U_m$，$\Delta_r C_{p,m}$，$\Delta_r C_{V,m}$ 与温度的函数关系。

2-36　(1) 试证明，在等压过程中，系统的内能变化可用下式表示：

$$dU = \left[C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dT$$

(2) 对于理想气体，证明上式可变为

$$dU = C_V dT$$

2-37　若 $\mu_{J\text{-}T}$ 和 C_p 均是 T 的函数而与 p 无关，证明乘积 $C_p\mu_{J\text{-}T}$ 必是常数。

第 3 章　热力学第二定律

热力学第一定律告诉人们,违背能量守恒原理的过程不可能发生。但是,在一定条件下并不违背能量守恒原理的许多过程却不能发生。例如,一个长方体容器中间有一固定挡板,左侧装有 298.15K,101325Pa 的理想气体,右侧是真空。若将挡板抽掉,气体便充满整个容器。由热力学第一定律知道,此过程无功无热。但在无功无热的情况下气体却不能自动地全部回到左侧。此过程虽不违犯能量守恒原理,但却不可能发生。第一定律不能回答这一问题。这类问题的解决,是热力学的另一内容:过程的方向和限度。判断一个过程的方向和限度,属于热力学第二定律的主要任务。

一个过程的方向和限度是化学工作者十分关心的问题之一。例如,人们早就知道,具有很高工业价值和经济价值的金刚石与廉价的石墨,虽然物理性质有天壤之别,但都是单质碳。人们希望用石墨来制造金刚石,设计了这样一个变化:

$$\mathrm{C(石墨)} \longrightarrow \mathrm{C(金刚石)}$$

希望过程能朝着生成金刚石的方向进行,但是在很长一个时期内,人们在当时所能达到的条件下做了许多实验,耗资巨大,均以失败而告终。事实说明,在一定条件下,并非任何变化都能朝着人们希望的方向进行,因此科研工作者,在进行试验之前,迫切需要知道:在一定条件下,哪些方向的变化可以进行,哪些方向的变化根本不可能进行;或者,要使变化朝着人们所希望的方向进行,应该具备什么样的外界条件。

另外,历史上许多人曾试图用苯和甲烷直接合成甲苯:

$$\mathrm{C_6H_6(g) + CH_4(g) \longrightarrow C_6H_5CH_3(g) + H_2(g)}$$

做了大量的试验,发现苯与甲烷混合后,只生成少量甲苯反应即告停止。在常温常压下大约只有千分之一的苯转化成甲苯。这样小的转化率,使得上述反应没有生产价值,因此,在进行试验之前,人们迫切希望知道:一个过程进行的程度有多大;或者,要想最大限度地获得所希望的产品,应该如何改变外界条件。

为了解决以上所述的关于过程方向和限度的问题,首先从经验出发,总结自然界宏观过程的共性。

3.1　自发过程的共同特征

3.1.1　自发过程的方向和限度

在一定环境条件下,如果不做非体积功(即不耗电、光等),系统中自动发生的过程即为自发过程。相反,只有通过耗电、耗光等形式的非体积功才能发生的过程称非自发过程。实践告诉我们,自然界一切自发过程都有确定的方向和限度。例如:

(1) 水流的方向:高水位→低水位

水总是自发地由高水位流向低水位,一直流到两处水位相等为止。从来没有人发现水自发

地由低水位流向高水位而使得两处水位差越来越大。水位相等便是水自发流动过程的限度。

(2) 气流的方向：高压→低压

气体总是自发地由高压区流向低压区，直至各处气压相等为止。从来没有人发现气体自发地由低压区流入高压区，而使得低压区气体渐少高压区气体渐多。各处压力相等是气体自发流动过程的限度。

(3) 电流方向：高电位→低电位

导体中的电流总是自发地由高电位端流向低电位端，直至导体两端的电位相等为止。从来没有人发现电流自发地由低电位端流向高电位端，而导致导体两端的电位差越来越大。电流自发流动过程的限度是导体两端电位相等。

(4) 热传递方向：高温物体→低温物体

热量总是自发地由高温物体传向温度较低的物体，直至两物体温度相等为止。从来没有人发现热量自发地由温度较低的物体传向温度较高的物体，而导致两物体的温度差越来越大。自发传热过程的限度是两物体温度相等。

(5) 扩散过程的方向：高浓度→低浓度

分子或离子总是自发地由浓度较高的地方向浓度较低的地方扩散，直至各处浓度相等为止。从来没有人发现过分子或离子由浓度较低的地方自发地扩散到浓度较高的地方，而导致两处浓度差越来越大。自发扩散过程的限度是各处浓度相等。

(6) 化学反应的方向：例如下述反应

$$NaOH + HCl \longrightarrow NaCl + H_2O$$

NaOH 和 HCl 总是自发的变成盐和水，直至水溶液中 OH^- 的浓度与 H^+ 的浓度的乘积等于 $10^{-14}\,mol^2 \cdot dm^{-6}$ 为止。从来没有人发现过 NaCl 水溶液自发的变成酸和碱。化学反应自发过程的限度是化学平衡。

以上过程的逆过程，如果使之发生，人们必须做非体积功才行。例如，只有安装水泵才能将水由低水位传移到高水位，结果是要耗电，即做电功；只有安装冷冻机才能将热量由温度较低的冷藏箱传递到温度较高的空气中去，但结果是做电功。因此，自发过程的逆过程都是非自发过程。这些现象都不违反能量守恒原理，是第一定律无法解释的。

现在，我们讨论一类更具有普遍意义的过程：热功转换。这类过程比上述各例要复杂一些。如果把“功变为热”和“热变为功”看做两个相反的方向，那么，这两个方向是不等价的。无数的经验告诉人们：功能够无代价地全部变为热，而热不能无代价地全部变为功。例如，我们将两物体摩擦，则功无代价地全部变为热，但是，要使热全部变为功，则必须付出代价。如果不付出代价，则热只能部分变为功。例如，理想气体的等温膨胀，气体从环境中吸收的热量全部变成了功，代价是气体的状态(体积、压力)发生了变化。又如蒸汽机、内燃机等工作时，经过热机吸热做功的循环，热机恢复到原来状态，但一定有一部分热散失掉。要想不散失这部分热，就设计不出能循环工作的热机来，因此，热机都有一定的小于 1 的热功转换效率，这就是热变为功的限度。

3.1.2　自发过程的共同特征

通过以上事例的讨论，不难发现，自发过程的限度是在该条件下系统的平衡状态。例如，气体流动过程的限度是压力相等，即力学平衡；传热过程的限度是热平衡；化学反应的

限度是化学平衡。概括来讲,一切自发过程的方向总是单向地朝着平衡状态变化。这是自发过程的特征之一。

自发过程的另一个特征是,一切自发过程都具有做功本领。水在自发流动过程中可以水力发电;热传递过程可以使热机做功;一个自发的化学反应有时可以制成电池而做电功;扩散过程有时可以制成浓差电池而做电功。

无数经验表明,任何一个自发过程,让其返回时,环境无一例外的付出代价,即环境不可能复原。例如:

(1) 理想气体向真空膨胀

$$1\text{mol}\ H_2(273.15\text{K}, p^{\ominus}) \xrightarrow{\text{自发}} 1\text{mol}\ H_2(273.15\text{K}, 0.5p^{\ominus})$$

此过程 $\Delta U=0, Q=W=0$。若在 101325Pa 的恒定外压下将气体压缩回原来状态,则此逆过程 $Q_{逆}=W_{逆}=-2270\text{J}$。因此,当系统复原以后,环境得到 2270J 的热而失去 2270J 的功。

(2) 在 298.15K 及 101325Pa 下,$H_2(g)$的燃烧过程

$$1\text{mol}\ H_2(g)+0.5\text{mol}\ O_2(g) \xrightarrow{\text{自发}} 1\text{mol}\ H_2O(l)$$

此过程 $Q=-285.9\text{kJ}, W=-3.7\text{kJ}$。若用电解方法使上述过程逆向进行,实验发现,此逆过程 $Q_{逆}=48.7\text{kJ}$,电功 $W'_{逆}=-237.2\text{kJ}$,体积功 $W_{逆}=3.7\text{kJ}$。所以,正、逆两过程的总结果是:系统复原,同时总的热和功分别为

$$Q=(-285.9+48.7)\text{kJ}=-237.2\text{kJ}$$

$$W=(-3.7-237.2+3.7)\text{kJ}=-237.2\text{kJ}$$

因此,环境得到 237.2kJ 的热而失去 237.2kJ 的功。

通过以上两例的讨论,我们发现,当自发过程返回之后,环境总是“得热失功”。如果将环境所得到的热无代价地全部变为功的话,环境也就复原了。实践证明,这是不可能的。可见一个自发过程逆向进行之后,系统恢复到原来状态的同时在环境中引起了其他变化,所以一切自发过程都是不可逆过程。

一切自发过程都是不可逆的。这是一个极其重要的结论,它给予人们两点启示:第一,任何自发过程都与热功转换的不等价性相联系着,为用同一个标准讨论各种过程的方向提供了依据,从而为热力学第二定律的发现奠定了基础;第二,不同自发过程所产生的后果在形式上是各式各样,但它们是相通的,这就暗示着不同系统一定存在着一个新的共同性质。以下三节将围绕这两点展开讨论。

3.2　热力学第二定律的表述和过程的方向性

3.2.1　热力学第二定律的表述

在实践经验的基础上,人们总结出自然界自发过程的共同特征,提出了热力学第二定律。第二定律有许多种表述方法,下面介绍三种:

Butler(巴特勒)说法:在适当条件下,自发过程可以做功。这种说法,实际上就是自发过程具有做功本领。

Clausius(克劳修斯)说法:热不可能由低温物体传到高温物体而不引起其他变化。一

定要注意“不引起其他变化”。就是说：在不引起其他变化的条件下，不可能将热由低温物体传到高温物体。即如果将热由低温物体取出传到高温物体，必定以某种其他变化作为代价。我们知道，致冷机是专门用以将热由低温物体传至高温物体的设备，图 3-1 是其工作原理示意图。以致冷机为系统，为了方便起见，系统与环境之间交换的热和功，我们均取绝对值。环境对致冷机做功 $|W|$ 使其运转，致冷机便从低温物体 T_1 取热 $|Q_1|$，而同时向高温物体 T_2 传递热量 $|Q_2|$。致冷机完成了一个循环，恢复到工作前的状态，此过程 $\Delta U=0$。显然，$|Q_2|$ 不可能等于 $|Q_1|$，因为这便违背了第一定律，因此

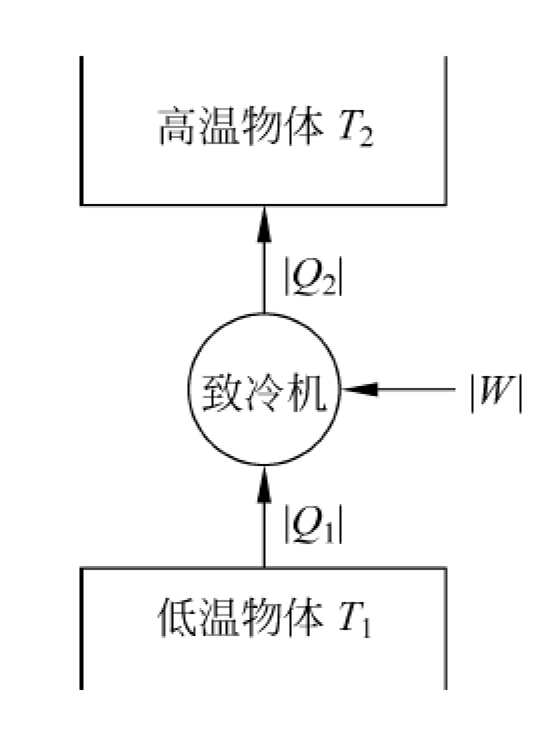


图 3-1　致冷机工作原理示意图

$$|Q_2|=|Q_1|+|W|$$

于是致冷机在工作循环之后，除了将 $|Q_1|$ 的热量从低温物体传到高温物体以外，同时将它从环境得到的功变成热传递给高温物体（环境）。对于环境来说，失去了 $|W|$ 的功而得到了等量的热。这便是热由低温物体传到高温物体所“引起的其他变化”，即所付出的代价。

Kelvin（开尔文）于 1851 年从热功转换的不等价性表述了第二定律：从单一热源取热，使其全部转变为功而不引起其他变化，是不可能的。人们把这种从单一热源取热，使其全部转变为功而自身循环工作的热机称为第二类永动机，因此人们也常将 Kelvin 说法表述为“第二类永动机是不可能的”。第二类永动机与第一类永动机不同，它并不违背能量守恒原理，但实践告诉人们它是不可能造成的。

以上几种说法并不违反热力学第一定律，因此它们是独立于第一定律的另一条自然法则。

热力学第二定律是在人类长期的实践经验中总结出来的，它不需要从理论上证明。长期以来，人类实践活动中成功的经验和失败的教训就是最好的证明。至今还没有人发现一件违反第二定律的事情获得成功。在历史上，曾有许多人想解决航海船只的燃料问题，认为海洋是一个巨大的能源，在航海中不必携带燃料，只需从海水中取热使之变为功（即第二类永动机）来开动轮船即可。他们千方百计精心设计，但无一不是以失败而告终。相反，由第二定律导出的许多具有普遍意义的结论，一直在指导人们的实践活动，获得了成功。

以上三种说法中，Clausius 说法和 Kelvin 说法使用得最多。第二定律的各种表述形式是等价的，若一种表述成立，其他表述也必成立；若一种表述不成立，其他表述也不成立。

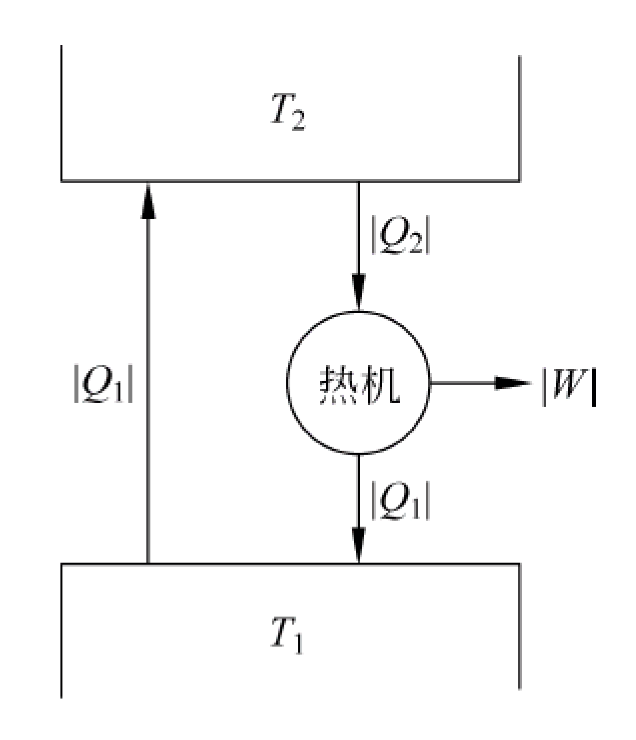


图 3-2　克氏说法与开氏说法等价

下面，证明克氏说法和开氏说法等价，如图 3-2，假定克氏说法不成立，即热量 $|Q_1|$ 能够自动地从低温热源 T_1 传给高温热源 T_2 而不引起其他变化。今使一热机在 T_1 和 T_2 之间工作，并使其传给 T_1 的热量恰为 $|Q_1|$，则整个循环过程的总结果是：热机从单一热源 T_2 取热（$|Q_2|-|Q_1|$），使之全部变成了功 $|W|$，而没引起其他变化，即开氏说法不成立。显然，若克氏说法成立，即图中左端的过程在不引起其他变化的条件下不可能，则整个循环过程在不引起其他变化的条件下不可能，即第二类永动机不可能，此即开氏说法。

同样可以证明,若开氏说法不成立,克氏说法也不成立;若开氏说法成立,则克氏说法必成立。

有了第二定律,便可以判断"可能性",即可以判断过程的方向,这类问题一般采用反证法来解决。

例 3-1 证明,在 p-V 图上两条绝热线不可能相交。

证明:如图 3-3,设有两条绝热线相交于 A。作一条等温线分别交这两条绝热线于 B 和 C,则 A→B→C→A 构成了一个循环。该循环过程 $\Delta U=0$,其中

$$A \to B:\ Q_{\mathrm{I}}=0,\qquad W_{\mathrm{I}}=-\Delta U_{\mathrm{I}}$$

$$B \to C:\ Q_{\mathrm{II}},\qquad W_{\mathrm{II}}=Q_{\mathrm{II}}-\Delta U_{\mathrm{II}}$$

$$C \to A:\ Q_{\mathrm{III}}=0,\qquad W_{\mathrm{III}}=-\Delta U_{\mathrm{III}}$$

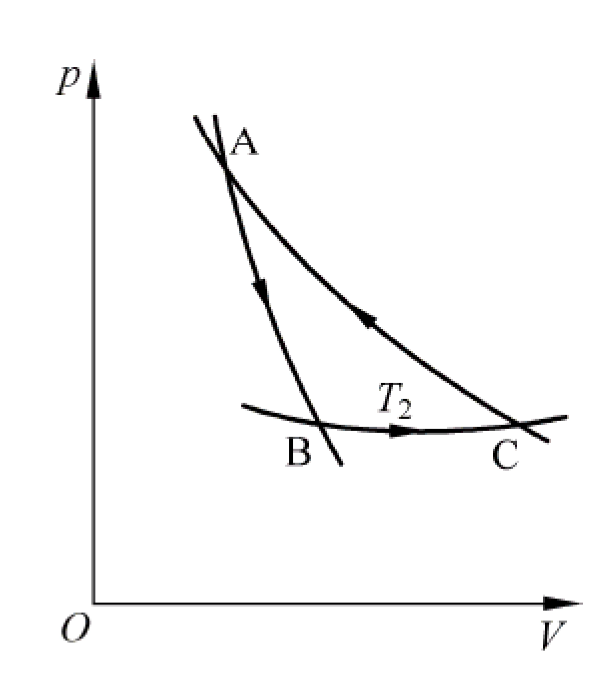


图 3-3 两条绝热线不可能相交

所以整个循环过程 A→B→C→A:

$$\begin{aligned} W &= W_{\mathrm{I}}+W_{\mathrm{II}}+W_{\mathrm{III}} \\ &= Q_{\mathrm{II}}-(\Delta U_{\mathrm{I}}+\Delta U_{\mathrm{II}}+\Delta U_{\mathrm{III}}) \\ &= Q_{\mathrm{II}}-\Delta U=Q_{\mathrm{II}} \end{aligned}$$

这就是说,整个循环过程结果是:从温度为 T_2 的单一热源吸热 Q_{II},使之全部变成功 W 而没引起其他变化。这是第二类永动机,违背了第二定律,是不可能的。

所以,"两条绝热线相交"的假设是不能成立的,即两条绝热线不可能相交。

3.2.2 过程方向和限度的描述方法

虽然自然界实际发生的宏观过程形形色色,似乎风马牛不相及,但深入研究发现,它们都与热功转换问题相关,从而人们发现了反映过程方向共性的自然规律,即热力学第二定律。对于过程方向和限度的具体描述共有三种不同的方法,以下分别予以介绍。

1. 不可逆过程方法

由 2.3.4 节可知,可逆过程是热力学中抽象出的一个科学概念,它并不存在,是不可能发生的。所以如果将自然界的过程分为可逆和不可逆两类,则不可逆过程就代表实际过程或实际可能发生的过程,"可能性"即表示方向,所以可以用"不可逆"描述过程的方向。因为可逆过程意味着平衡,所以可以用"可逆"描述过程的限度。因为不可逆过程代表一切实际可能发生的过程,所以它既包括自动发生的过程也包括非自发过程,由此可见,这种描述方法实际上没有明确地指明过程的方向性,属于低层次的方向描述。

2. 自发过程方法

由 3.1.1 节可知,人们日常交流中所说的过程方向是指自发过程的方向。例如,水流的方向是指:高水位→低水位;物质扩散的方向是指:高浓度→低浓度。所以可以用"自发"描述过程的方向,而用"可逆"描述过程的限度。

3. 能量贬值方法

能量有众多的存在形式，例如热能、电能、机械能等。各种能量的可利用性是不同的，称为能量的品位，能量的品位越高表示它的可利用性越强，例如上述的三种能量其品位是依次提高的。即使对于同样数量的热能，它的品位也随其载体（或热源）的温度不同而不同，显然温度越高它的可利用性越强，即品位越高。能量形式的相互转换虽然不能改变能量的数量，但会使能量的品位发生变化。人们通过对长期实践经验的深入分析之后得出一个重要结论：如果把系统和环境作为一个整体，称为自然界，则自然界发生任意实际过程之后，会导致净的能量品位降低（称为能量贬值）。也就是说，在实际过程中能量品位的变化可能表现为两种情况：一种是单纯的能量品位降低，例如热量由高温物体传向低温物体；另一种可能是一部分能量品位提高，但一定会同时发生另一部分能量品位降低，而且后者会占优势，即总体表现为能量贬值。这个规律是自然界关于过程方向的普适性规律，可以叙述为：自然界实际发生的任意过程一律朝着能量贬值的方向，直至能量的品位达到最低为止。

在热力学中，功和热是能量的两种不同传递方式。功所代表的是一种机械有序的能量传递，在宏观上可以用机械装置进行控制。而热是分子水平上的能量传递，在宏观上不能用任何机械装置进行控制。但热功转换本质上还是能量形式的转换，所以功所表现的能量形式品位较高，而热所表现的能量形式品位较低。根据上述的能量贬值规律，功能够无代价地全部变成热，而热却不能无代价地全部变成功，这就是在 3.1.1 节中所说的功热转换的不等价性。第二定律的 Kelvin 说法中的“第二类永动机”是能将热全部变为功而自身循环工作的机器，因为它违背了能量贬值规律，所以是不可能的。由此可以看出，与第一定律一样，第二定律也是一个关于能量的定律。所不同的是：第一定律说的是在任何过程中都不可能创造或消灭能量，而第二定律说的是在任何过程中都不可能使能量的品位提高。即第一定律指明自然界的能量是守恒的，第二定律指明自然界的过程一律朝着能量贬值的方向。

以上三种描述过程方向和限度的方法，虽然相互联系，但由于分析问题的角度不同，它们是有区别的。本书中所说的方向一般是指自发过程的方向。

原则上讲，直接运用第二定律判别过程的方向性是可行的。但这类问题往往需要很高的技巧，难度很大，使用起来很不方便。为此，应该寻找一个使用方便的判据来判别过程的方向性。为了介绍这样一个判据的由来，要从热机的 Carnot（卡诺）循环谈起。

*3.3　Carnot 循环和 Carnot 定理

自从 1769 年 Watt（瓦特）发明蒸汽机以后，许多人致力于提高热机效率的研究。除解决具体技术问题（例如设法减小摩擦损耗）以外，改进热机效率的途径是什么，热机效率的极限值是多少等，很长一段时间内人们对这些问题并不明确。在 1824 年，法国的一位年轻工程师 Sadi Carnot（卡诺）从理论上解决了这些问题。

3.3.1　Carnot 循环的效率

任意一个热机必须在两个热源之间循环工作，如图 3-4 所示。它从高温热源 T_2 吸热 Q_2 做功 W，将其余的热量 Q_1 传给低温物体（$Q_1 < 0$），定义热机效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_2} \tag{3-1}$$

热机在循环过程中

$$\Delta U = 0$$

即

$$W = Q_2 + Q_1$$

代入上式得

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \tag{3-2}$$

Carnot 将热机理想化,将热机循环设计为理想气体经过下列四步可逆过程构成的循环,人们称为 Carnot 循环(如图 3-5 所示):①等温(T_2)可逆膨胀;②绝热可逆膨胀,温度由 T_2 降至 T_1;③等温(T_1)可逆压缩;④绝热可逆压缩。显然图中面积 ABCD 即为 Carnot 循环所做的功。

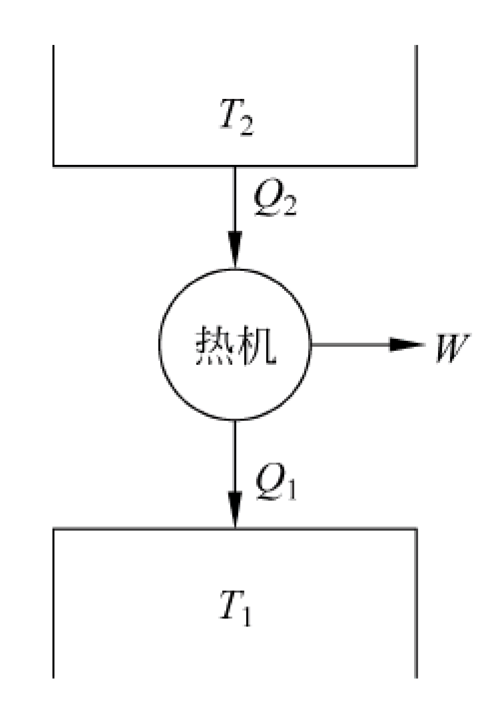


图 3-4 热机效率的说明

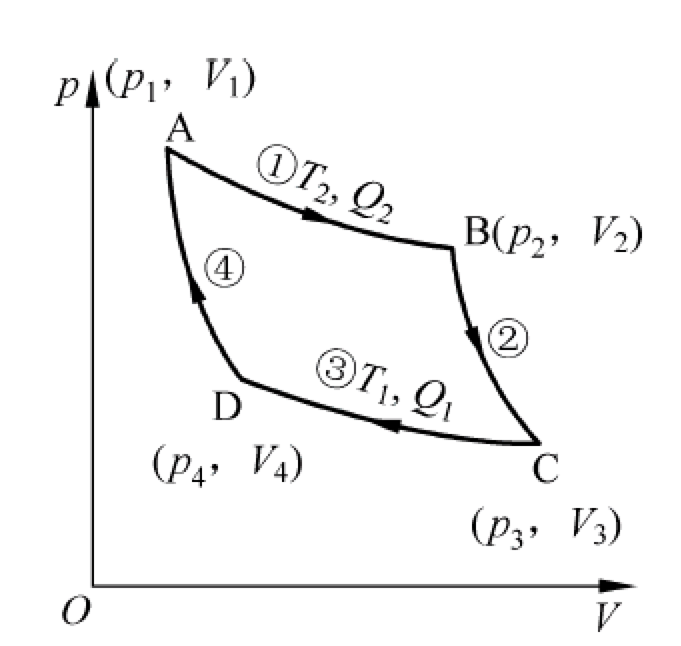


图 3-5 Carnot 循环

过程①为理想气体等温过程,$\Delta U_1=0$,从高温热源吸热 Q_2 全部用于做功 W_1,则

$$W_1 = Q_2 = nRT_2\ln(V_2/V_1)$$

其值为曲线 AB 下边的面积。

过程②为绝热过程,所做的功 W_2 等于内能的减少:

$$W_2 = -\Delta U_2 = -\int_{T_2}^{T_1} C_V \mathrm{d}T$$

其值等于曲线 BC 下边的面积。

过程③为理想气体等温压缩,$\Delta U_3=0$,向低温热源 T_1 放出热量 Q_1,同时接受环境做的等量的功 W_3:

$$W_3 = Q_1 = nRT_1\ln(V_4/V_3)$$

其值等于曲线 CD 下边面积的负值。

过程④为绝热压缩,环境所做的功 W_4 全部用于增加理想气体的内能:

$$W_4 = -\Delta U_4 = -\int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T$$

其值等于曲线 DA 下边面积的负值。

Carnot 循环过程的功等于四步功之总和:

$$
\begin{aligned}
W &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\
&= nRT_2\ln\frac{V_2}{V_1} - \int_{T_2}^{T_1} C_V \mathrm{d}T + nRT_1\ln\frac{V_4}{V_3} - \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T \\
&= nRT_2\ln\frac{V_2}{V_1} + nRT_1\ln\frac{V_4}{V_3}
\end{aligned}
$$

根据式(3-1),得 Carnot 循环的效率

$$
\begin{aligned}
\eta &= \frac{W}{Q_2} = \frac{nRT_2\ln(V_2/V_1) + nRT_1\ln(V_4/V_3)}{nRT_2\ln(V_2/V_1)} \\
&= 1 - \frac{T_1\ln(V_3/V_4)}{T_2\ln(V_2/V_1)} \qquad (3\text{-}3)
\end{aligned}
$$

因为过程②和④是理想气体的绝热可逆过程,根据过程方程:

$$T_2V_2^{\gamma-1} = T_1V_3^{\gamma-1}$$

$$T_2V_1^{\gamma-1} = T_1V_4^{\gamma-1}$$

两式相除得

$$V_2/V_1 = V_3/V_4$$

代入式(3-3)得

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \qquad (3\text{-}4)$$

在上述推导过程中,虽然借助于理想气体作为工作介质,但下面将证明,既使以其他物质代替理想气体,只要保证热机做可逆循环,其效率也必服从式(3-4)。因此,式(3-4)代表一切可逆热机的效率。

3.3.2 Carnot 定理及其推论

在设计出 Carnot 循环之后,Carnot 提出:在同一组热源之间工作的所有热机,以可逆热机的效率为最高。这就是 Carnot 定理,它发表于第二定律之前。在第二定律建立之后,人们证明了它的正确性。

假设在高温热源 T_2 与低温热源 T_1 之间可逆热机的效率为 η_r,如果存在一个效率 $\eta > \eta_r$ 的热机,试调整这两个热机的运转速度,使它们在同一时间间隔内从 T_2 吸收相等的热量 Q_2,则

$$\eta = \frac{W}{Q_2}, \quad \eta_r = \frac{W_r}{Q_2}$$

因为 $\eta > \eta_r$,所以 $W > W_r$。

现在将可逆机倒开,即使它变为致冷机。因为该机可逆,所以在致冷循环中的功和热与其正开时大小相等,符号相反,即需要用 $-W_r$ 的功来开动它,而它从 T_1 吸热后向 T_2 传递 $-Q_2$ 的热量。我们用上述效率为 η 的那个热机来开动此致冷机,两个机器均循环工作。以此二机为系统,工作后系统复原,如图 3-6。由于 $W > W_r$,所以工作过程中,热机 η 的输出功 W 除了用于开动致冷机外,还有净功 $(W - W_r)$ 输出。高温热源 T_2 没有净获得或散失

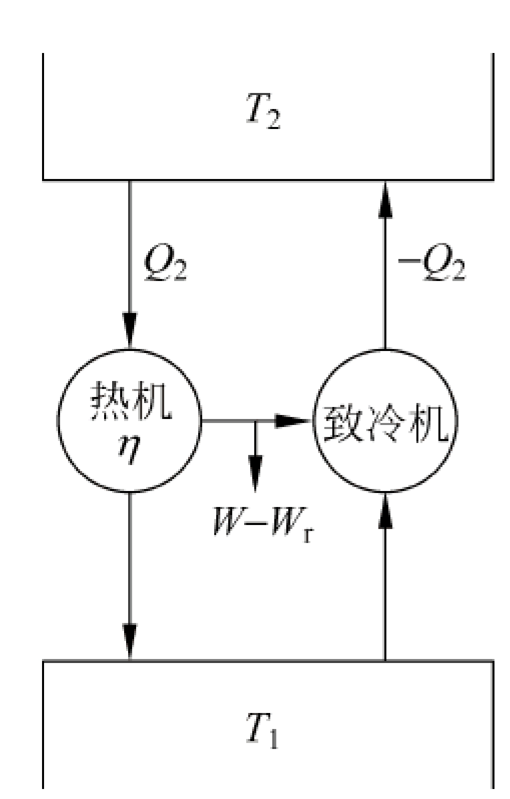


图 3-6 Carnot 定理的证明

热量。根据热力学第一定律，系统在循环工作之后，对环境做功$(W-W_r)$，必从低温热源净吸收了与$(W-W_r)$等值的热，即整个过程的总结果是：从单一热源(T_1)吸热，使之全部变为功，而无其他变化。第二定律告诉我们，这是不可能的。所以假设$\eta>\eta_r$不成立，即任意热机的效率不可能超过可逆机的效率，因此

$$\eta \leqslant \eta_r = 1-\frac{T_1}{T_2}$$

即

$$\eta \leqslant 1-\frac{T_1}{T_2} \tag{3-5}$$

此式就是 Carnot 定理的数学表达式。

Carnot 定理表明，当热源温度T_2和T_1确定以后，热机效率不可能无限的提高，$1-(T_1/T_2)$便是热机效率的极限。Carnot 定理还指出，为了提高热机效率，应该增大高温热源与低温热源的温差。通常以空气作为低温热源最为经济，因此应该通过提高高温热源的温度来提高热机效率，这就是使用高压锅炉的道理。

由 Carnot 定理可以得出如下推论：工作于同一组热源之间的所有可逆热机，其效率相等而与热机中的工作介质本性无关。如果 A 和 B 为两个可逆热机，其中的工作介质不同，采用与证明 Carnot 定理相同的方法，以(A+B)为系统，若令 A 倒开，则证得$\eta_B \leqslant \eta_A$；若令 B 倒开则可证明$\eta_A \leqslant \eta_B$。显然，两个不等式同时成立的条件为$\eta_A=\eta_B$。

由此看来，式(3-5)中的小于号适用于不可逆循环而等于号适用于可逆循环。卡诺定理把可逆循环与不可逆循环定量地区别开来，为一个新状态函数——熵的发现奠定了基础。从这一点讲，卡诺定理在理论上的深远意义远远超出了定理本身。

3.4　熵

1865 年 Clausius 将 Carnot 定理引申，从中发现了熵函数的存在。

根据式(3-2)，任意热机循环的效率$\eta=1+Q_1/Q_2$，代入式(3-5)得

$$1+\frac{Q_1}{Q_2} \leqslant 1-\frac{T_1}{T_2} \tag{3-6}$$

这里“<”代表不可逆循环，“=”代表可逆循环。对于 Carnot 循环(即可逆循环)：

$$1+\frac{Q_1}{Q_2} = 1-\frac{T_1}{T_2}$$

整理得

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0 \tag{3-7}$$

对于微 Carnot 循环，上式为

$$\frac{\delta Q_1}{T_1}+\frac{\delta Q_2}{T_2}=0 \tag{3-8}$$

式(3-7)和式(3-8)的意义是：Carnot 循环过程的热温商之和等于 0。

3.4.1　熵的导出

Carnot 循环只是在两个热源之间的可逆循环，下面来讨论一个任意的可逆循环。图 3-7(a)

是任一可逆循环 ABCDA。在 p-V 坐标系中画出若干条绝热线，如图 3-7(b)所示，mn 是其中的一条。再画出许多条等温线，它们分别切割相邻两条绝热线间所夹的曲线部分，op 是其中的一条，它切割曲线 rs 于 t 且使得三角 otr 面积和三角 tsp 面积近似相等，其他类同。于是，在 p-V 坐标面上出现了许多依次相邻的小 Carnot 循环。每两个相邻的小 Carnot 循环的公共部分(例如 pq)，对其右边的小 Carnot 循环是绝热可逆压缩，而对其左边的小 Carnot 循环却是绝热可逆膨胀，二者相互抵消，因此，这些小 Carnot 循环的总结果构成了沿曲线 ABCDA 的一条封闭折线。不难看出，可以用这条封闭折线来近似代替封闭曲线。即任意一个可逆循环可以用许多小 Carnot 循环的总合来近似。

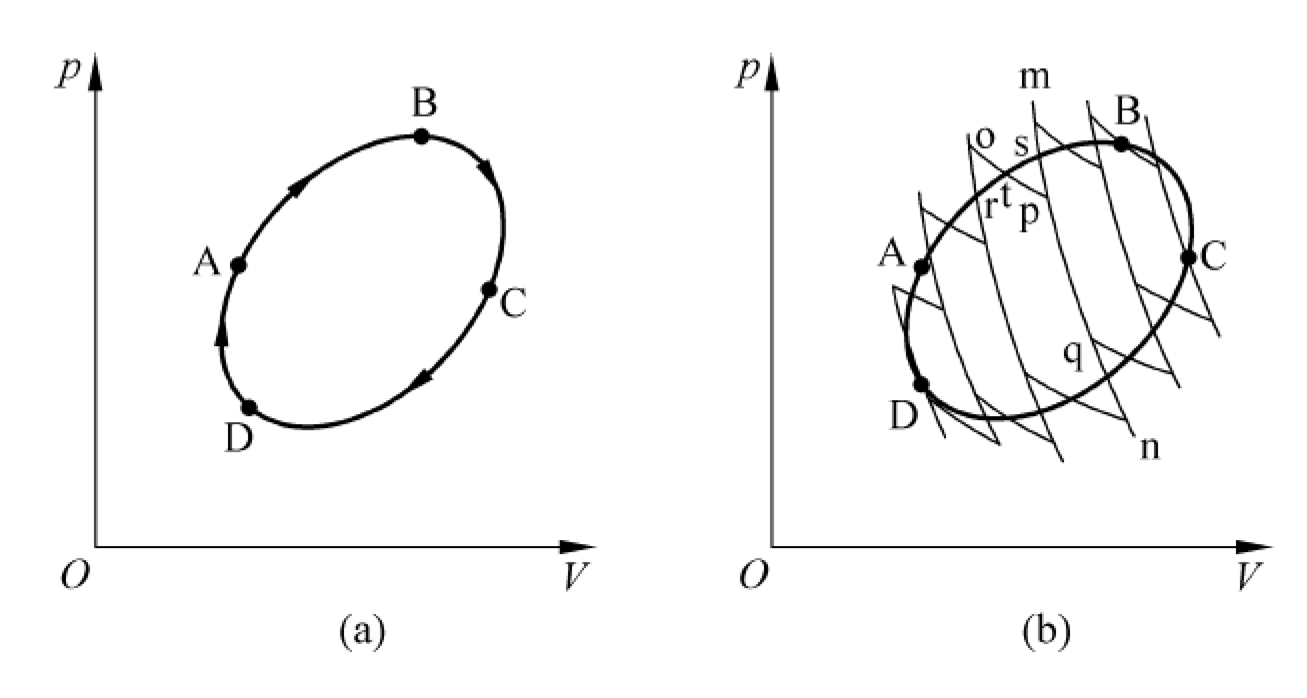


图 3-7 用许多小 Carnot 循环近似任意可逆循环

如果画出的小 Carnot 循环无限多，即绝热线无限密集，则这些微 Carnot 循环的热 $\delta Q_r \to 0$，其中下标"r"代表可逆，此时折线就成为曲线了。

对每一个微 Carnot 循环，其热温商之和等于 0：

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

$$\frac{\delta Q_1'}{T_1'} + \frac{\delta Q_2'}{T_2'} = 0$$

$$\frac{\delta Q_1''}{T_1''} + \frac{\delta Q_2''}{T_2''} = 0$$

$$\vdots$$

将以上各式两端分别相加：

$$\sum \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

当微 Carnot 循环无限多时 $\delta Q_r \to 0$，上式为

$$\lim_{\delta Q_r \to 0} \sum \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

数学上将和式的极限定义为积分，即

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \tag{3-9}$$

此式表明，任意可逆循环的热温商之和都等于 0。严格说，$\delta Q_r/T$ 的环路积分等于 0。于是可以断定 $\delta Q_r/T$ 必是某个函数的全微分。Clausius 令这个函数为 S，称之为熵，

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_r}{T} \tag{3-10}$$

熵是状态函数,单位是 $J \cdot K^{-1}$。当系统经可逆过程达到一个新状态时,此过程的熵变

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \tag{3-11}$$

熵函数在自然界的存在已被大量的事例所证明。任一封闭系统,从平衡状态 A 变化到平衡状态 B 可由许多个可逆途径实现。事实表明,这些可逆过程的热量各不相同,但它们的热温商之和都彼此相同,这表明可逆过程的热温商之和只与系统的初、末态有关,而与具体是什么可逆过程无关。这一事实只能做如下解释:系统存在着一个性质,它是状态函数,而且它在两个状态间的差值可由可逆过程的热温商之和来量度。可以证明:S 是物质的量的一次齐函数,即熵是系统的容量性质。熵与 U 和 V 等一样,具有加和性,构成系统的各个部分的熵之和等于系统的熵。

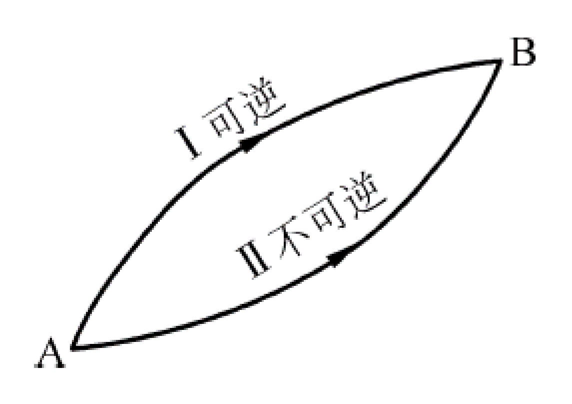


图 3-8 熵等于可逆过程的热温商

应该说明,系统由状态 A 分别经可逆途径Ⅰ和不可逆途径Ⅱ到达状态 B,如图 3-8 所示,过程的熵变只有一个,但熵变的数值等于途径Ⅰ的热温商而不等于途径Ⅱ的热温商,即

$$\Delta S_{\text{I}} = \Delta S_{\text{II}} \begin{cases} = \sum \left(\dfrac{\delta Q}{T}\right)_{\text{I}} \\ \neq \sum \left(\dfrac{\delta Q}{T}\right)_{\text{II}} \end{cases}$$

3.4.2 热力学第二定律的数学表达式——Clausius 不等式

Clausius 不仅导出了式(3-11),即系统的熵变等于可逆过程的热温商,而且也导出了熵变与不可逆过程热温商的关系。Carnot 定理指出,不可逆循环的效率 η_{ir} 服从 $\eta_{ir} < 1 - T_1/T_2$。将式(3-2)代入,得

$$\left(1 + \frac{Q_1}{Q_2}\right)_{ir} < 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

整理后得

$$\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right)_{ir} < 0$$

将此结果推广到任意不可逆循环,为

$$\sum_{\text{循环}} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ir} < 0 \tag{3-12}$$

下标“ir”代表“不可逆”,因此,一个不可逆循环的热温商之和小于 0。式中 T 由卡诺定理而来,是热源的温度,即环境的温度。严格来说,前面讨论的可逆循环和可逆过程的热温商中的温度也是指环境的温度,但由于可逆过程中系统与环境同温,因此不必加以区别。

设系统由状态 A 经不可逆过程到达状态 B,然后经一个可逆过程回到状态 A,如图 3-9 所示,那么整个循环过程 ABA 是不可逆循环。根据式(3-12)

$$\sum_{\text{循环}} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ir} < 0$$

可写成

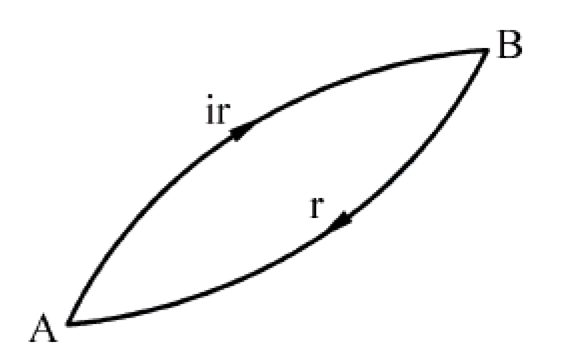


图 3-9 一个不可逆循环

$$\sum_{A}^{B}\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ir}+\sum_{B}^{A}\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{r}<0$$

$$\sum_{A}^{B}\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ir}+\Delta_{B}^{A}S<0$$

因为 $\Delta_{A}^{B}S=-\Delta_{B}^{A}S$，于是上式为

$$\Delta_{A}^{B}S>\sum_{A}^{B}\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{ir} \tag{3-13}$$

可见，熵变大于不可逆过程的热温商。将式(3-13)和式(3-11)联合写出，即为

$$\Delta S\geqslant\sum\frac{\delta Q}{T} \tag{3-14}$$

此式称为 Clausius 不等式。此式描述封闭系统中任意过程的熵变与热温商在数值上的相互关系。系统发生一个确定的状态变化，具体遵循的过程(即途径)可以千差万别，但可分为可逆过程和不可逆过程两大类。各过程的初末态分别相同，因此熵变相同。在数值上，熵变等于可逆过程的热温商而大于不可逆过程的热温商，因此，Clausius 不等式表明：封闭系统中不可能发生熵变小于热温商的过程。可以证明，这一叙述与“第二类永动机不可能”的说法等价，所以 Clausius 不等式就是热力学第二定律的数学表达形式。

当系统发生状态变化时，只要设法求得该变化的熵变和过程的热温商，通过比较二者的大小，就可知道过程是否可逆。因此，Clausius 不等式可以作为封闭系统中任一过程是否可逆的判据：

$$\Delta S\begin{cases}>\sum\frac{\delta Q}{T} & \text{不可逆}\\ =\sum\frac{\delta Q}{T} & \text{可逆}\\ <\sum\frac{\delta Q}{T} & \text{不可能}\end{cases} \tag{3-15}$$

3.5　熵判据

3.5.1　熵增加原理

Clausius 不等式将第二定律定量化，这是一大进步。应该说，用 Clausius 不等式判断过程的方向和限度比直接用第二定律本身要方便些，但是既要计算 ΔS，又要计算 $\sum(\delta Q/T)$。热温商 $\sum(Q/T)$ 的计算往往较为复杂，有时甚至无法计算。若把 Clausius 不等式应用于下面两种特殊系统，会避免这种麻烦。

(1) 绝热系统(系统经历的过程是绝热过程)

对于绝热系统，热温商 $\sum(\delta Q/T)=0$，式(3-14)变为

$$\Delta S\geqslant 0\quad\begin{pmatrix}> & \text{不可逆}\\ = & \text{可逆}\end{pmatrix} \tag{3-16}$$

此式表明：绝热系统若经历不可逆过程，则熵增加；若经历可逆过程，则熵不变。因此绝热系统的熵不会减少，这一结论称为熵增加原理。

(2) 孤立系统

因为孤立系统必是绝热的，所以式(3-16)也适用于孤立系统。孤立系统是环境不能以任何方式进行干涉的系统，因此孤立系统中的不可逆过程必是自发过程。通常，我们所说的过程方向，是指在一定条件下自发过程的方向；可逆意味着平衡，也就是过程的限度。因此，将 Clausius 不等式应用于孤立系统后，我们就最后解决了过程方向和限度的判别。即对于孤立系统：

$$\Delta S \geqslant 0 \quad \begin{pmatrix} > & \text{自发} \\ = & \text{可逆} \end{pmatrix} \tag{3-17}$$

此式称为熵判据，它表明，孤立系统中发生的过程，总是自发地朝着熵增加的方向，直到系统的熵值达到最大，即孤立系统的平衡状态是其熵值最大的状态。在平衡状态时，若再发生过程，即可逆过程，系统的熵值不再改变。孤立系统中过程的限度就是熵值最大，所以式(3-17)也叫做熵增加原理，图 3-10 清楚地表明了它的意义。

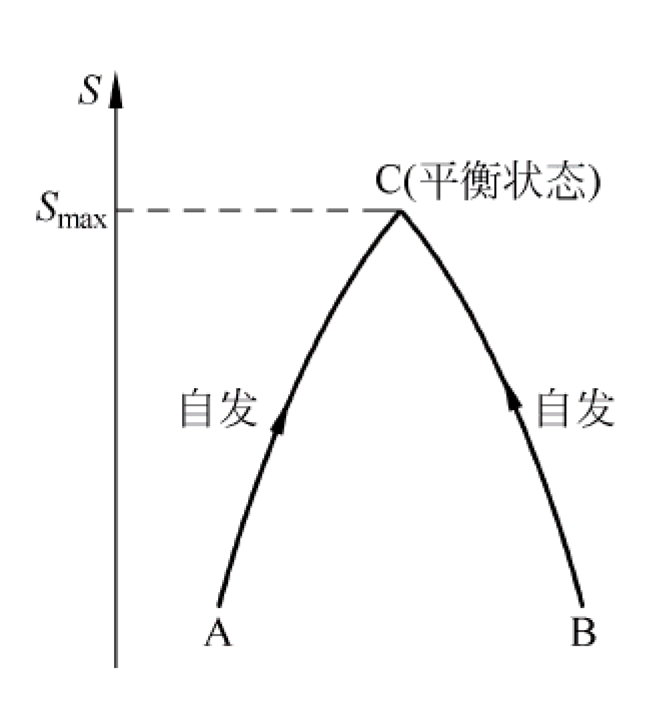


图 3-10　熵增加原理的意义

熵判据只能用于判断孤立系统中过程的方向和限度。在实际生产和科学研究中孤立系统或可以近似作为孤立系统的情况极为少见，因此用熵增加原理作为判据有很大的局限性。为此，人们常将系统及与系统有联系的那部分事物或空间(即环境)加在一起重新划定一个大的孤立系统。毫无疑问，这个重新划定的大孤立系统必服从熵增加原理，因此可以用以判断这个大孤立系统中的过程是自发还是可逆，显然

$$\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}}$$

至此，用熵作为过程方向和限度的判据已经解决。从 Carnot 设计 Carnot 循环，直到人们找到这样一个熵判据，在热力学的发展史上经历了近 30 年的时间。剩下的问题是如何计算熵变。

3.5.2　熵的物理意义

由以上讨论可知，对于任意系统中的任意过程：

$$\Delta S + \Delta S_{\text{环}} \geqslant 0 \tag{3-18}$$

此式是一个普适性规律，其中“＞”代表系统中发生不可逆过程(即实际过程)，“＝”代表系统中发生可逆过程。式(3-18)表明，实际发生的任意过程，都导致系统和环境的总熵增加，即都朝着使自然界熵增加的方向。这种对于过程方向性规律的描述与 3.2.2 节中提到的能量贬值规律是相通的，即自然界的能量贬值表现为其熵值增加。由此可以看出，在孤立系统中，熵值越大则能量品位越低，即熵越大则能量的可利用性越小。因此，在孤立系统中熵是其能量不可利用程度的度量，这就是熵的宏观物理意义。

3.6　熵变的计算

熵变等于可逆过程的热温商，因此 $\Delta S=\int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$ 就是计算熵变的基本公式。如果某过程不可逆，则利用 ΔS 与途径无关，在初末态之间设计可逆过程进行计算。这是计算熵变的基本思路和基本方法。

3.6.1　简单物理过程的熵变

这类过程中，系统不发生相变、混合和化学变化，只有简单的 p,V,T 变化。

1. 理想气体的等温过程

例 3-2　1mol N_2(g)由 373K，10×10^5Pa 分别经下列过程膨胀到 373K，1.0×10^5Pa。

(1) 等温可逆膨胀；

(2) 等温自由膨胀。

试计算此二过程的 ΔS。

解：根据题意，将系统的初末状态及具体过程用图 3-11 表示。

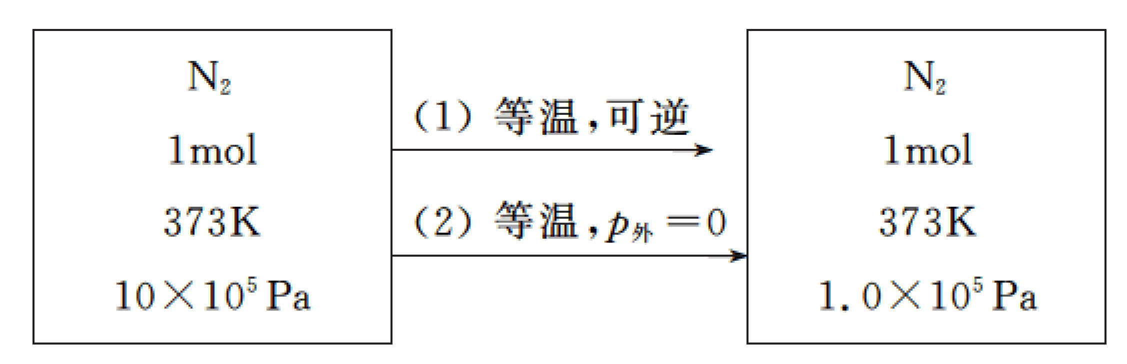


图 3-11　例 3-2 图示

(1) 因为过程等温可逆，所以熵变等于该过程的热温商：

$$\Delta S=\frac{Q_r}{T}=\frac{W_r}{T}=\frac{nRT\ln(V_2/V_1)}{T}$$

$$\Delta S=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=nR\ln\frac{p_1}{p_2} \tag{3-19}$$

$$\Delta S=\left(1\times8.314\times\ln\frac{10\times10^5}{1.0\times10^5}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}}=19.15\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

(2) 因为过程为不可逆过程，不能用该过程的热温商计算熵变，应照过程(1)的热温商计算，即应用式(3-19)计算：

$$\Delta S=19.15\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

可见，式(3-19)虽是理想气体等温可逆过程的熵变公式，但对于理想气体的等温不可逆过程也可以直接套用。从这个意义上讲，式(3-19)适用于理想气体的一切等温过程。

2. 简单变温过程

简单变温过程是指物质的等压变温过程或等容变温过程。对于一定量的某物质，在压

力不变的条件下,熵随温度而变化:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\delta Q_r/T}{\partial T}\right)_p$$

其中等压热 $\delta Q_r=C_p\mathrm{d}T$,所以

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{C_p}{T}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}T}=\frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{C_p}{T} \tag{3-20}$$

此式的意义是,在压力不变的条件下,温度升高 1K 时系统的熵增加 C_p/T,此式对于分析问题有一定帮助。据此式可知,在等压条件下熵的变化可以表示为

$$\mathrm{d}S=\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$$

两端在初末态间积分,得

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T \tag{3-21}$$

式(3-21)就是计算等压简单变温过程熵变的公式。若将 C_p 视为常数,则此式写作

$$\Delta S=C_p\ln\frac{T_2}{T_1} \tag{3-22}$$

导出式(3-21)和式(3-22)时虽然基于可逆过程,但对于等压简单变温过程,不论过程可逆与否,热都是一样的,所以它们也可用于不可逆过程。

可以用同样的方法处理等容简单变温过程,得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{C_V}{T} \tag{3-23}$$

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T \tag{3-24}$$

$$\Delta S=C_V\ln\frac{T_2}{T_1} \tag{3-25}$$

例 3-3 两块质量相同但温度不同的铁块,互相接触传热最后达到热平衡,求过程的熵变。

解:以两块金属 A 和 B 为系统,设其初态温度分别为 T_A 和 T_B,末态温度为 T_2,热容均为 C_p。显然该过程为等压绝热过程,即 $\Delta H=0$。

A	B		A	B
T_A, p	T_B, p	$Q=0$,等压 → $\Delta H=0$	T_2, p	T_2, p

因为 H 是容量性质,所以

$$\Delta H=\Delta H_A+\Delta H_B=0$$

$$C_p(T_2 - T_A) + C_p(T_2 - T_B) = 0$$
$$T_2 = (T_A + T_B)/2$$

因为已经求出了系统的末态，只要分别计算出 A 和 B 的熵变，就可求得系统的熵变。

据式(3-22)，得

$$\Delta S_A = C_p \ln \frac{T_2}{T_A}$$

同样，可以求得 B 的熵变：

$$\Delta S_B = C_p \ln \frac{T_2}{T_B}$$

所以

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C_p \ln \frac{T_2}{T_A} + C_p \ln \frac{T_2}{T_B}$$

3. *p*,*V*,*T* 同时改变的过程

例 3-4　10mol H_2 由 298.15K，10^5 Pa 绝热压缩到 607.15K，10^6 Pa，试求过程的熵变。

解：只知 H_2 的初末状态，不知过程是否可逆，因此不可作为可逆过程处理。在初末态之间设计如图 3-12 所示的可逆过程。过程Ⅰ为简单变温过程，据式(3-22)：

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} = n\,\frac{7}{2}R\ln\frac{T_2}{T_1}\\ &= \left(10\times\frac{7}{2}\times 8.314\times\ln\frac{607.15}{298.15}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}}\\ &= 206.9\mathrm{J\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

过程Ⅱ为理想气体等温可逆压缩，据式(3-19)：

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{Ⅱ}} &= nR\ln\frac{p_1}{p_2}\\ &= \left(10\times 8.314\times\ln\frac{10^5}{10^6}\right)\mathrm{J\cdot K^{-1}}\\ &= -191.4\mathrm{J\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{\text{Ⅰ}} + \Delta S_{\text{Ⅱ}}\\ &= (206.9 - 191.4)\mathrm{J\cdot K^{-1}} = 15.5\mathrm{J\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

系统在上述绝热压缩过程中熵增加了 15.5J · K^{-1}。根据熵增加原理，该过程是不可逆的。

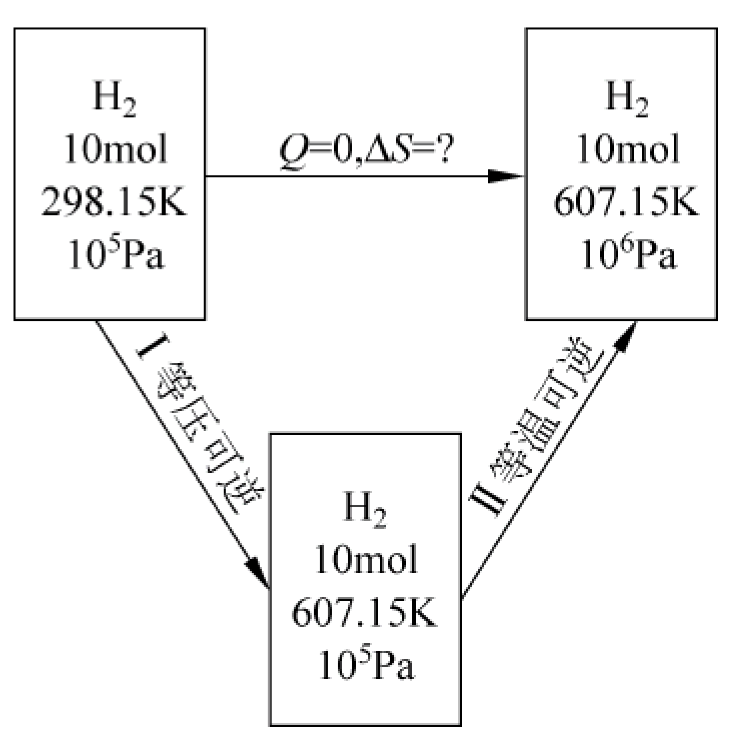


图 3-12　例 3-4 图示

3.6.2　相变过程的熵变

相变过程的熵变也称为相变熵。最常遇到可逆相变，都属于等温等压下 $W'=0$ 的可逆过程，此时相变熵可表示为

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \tag{3-26}$$

对于不可逆相变过程,不能套用式(3-26),而应设计可逆过程进行计算。

例 3-5 从手册上查得 H_2O 的摩尔熔化热 $\Delta_s^l H_m = 6.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在 263.15～273.15K 的热容

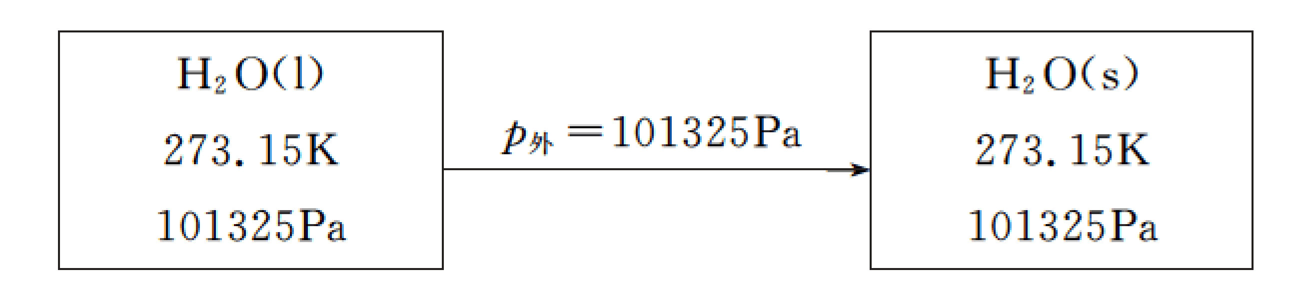
$$C_{p,m}(H_2O,l) = 75\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$C_{p,m}(H_2O,s) = 36\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试计算下列过程的熵变:

(1) 在 273.15K,101325Pa 下 1mol H_2O(l)结冰;

(2) 在 263.15K,101325Pa 下 1mol H_2O(l)结冰。

解:(1)



在常压下,273.15K 是水的冰点,所以该结冰过程是可逆相变,据式(3-26),得

$$\Delta S = \frac{-n \cdot \Delta_s^l H_m}{T} = -\frac{1 \times 6.0 \times 10^3}{273.15}\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -22.0\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 过冷水的结冰过程是不可逆相变,不能用此过程的热温商计算熵变。设计如图 3-13 所示的可逆过程。

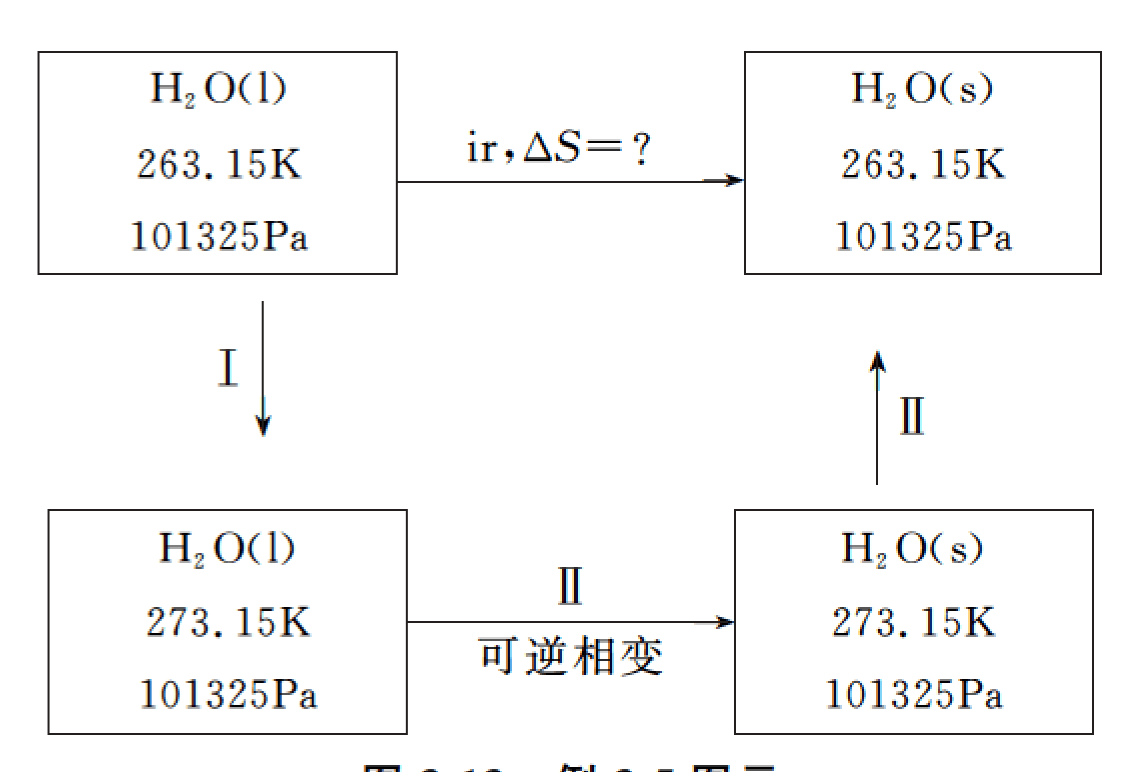


图 3-13 例 3-5 图示

过程Ⅰ是等压可逆过程:

$$\Delta S_1 = nC_{p,m}(H_2O,l) \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$
$$= \left(1 \times 75 \times \ln \frac{273.15}{263.15}\right)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

过程Ⅱ是可逆相变,在(1)中已求得其熵变:

$$\Delta S_{\text{Ⅱ}} = -22.0\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

过程Ⅲ是等压可逆过程:

$$\Delta S_{\text{Ⅲ}} = nC_{p,m}(H_2O,s) \cdot \ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$= \left(1 \times 36 \times \ln\frac{263.15}{273.15}\right)J \cdot K^{-1} = -1.3J \cdot K^{-1}$$

所以

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Ⅰ}} + \Delta S_{\text{Ⅱ}} + \Delta S_{\text{Ⅲ}}$$
$$= (2.8 - 22.0 - 1.3)J \cdot K^{-1} = -20.5J \cdot K^{-1}$$

应该说明，该过程虽然熵减少了 $20.5J \cdot K^{-1}$，但不能说这是不可能发生的过程，因为这不是孤立系统或绝热系统，它不服从熵增加原理。要对此过程进行判断，还必须计算环境熵变，重新划定大的孤立系统。

3.6.3　混合过程的熵变

混合过程的 ΔS 也称做混合熵，记作 $\Delta_{mix}S$。混合过程是时常遇到的物理过程，它包括的情况多种多样，例如溶液的配制、两种气体的相互混合、两种不同溶液的混合等等。其中最简单的情况如图 3-14 所示，在一个刚体容器的两侧分别装有同温同压的理想气体 A 和 B，中间有隔板隔开。若将隔板抽掉，则两种气体自发混合。由理想气体状态方程不难证明，混合气体的压力与混合前气体的压力相同，因此，这种混合过程是理想气体在等温等压下的混合过程。下面我们以这种最简单的混合过程为例，讨论混合过程的熵变。

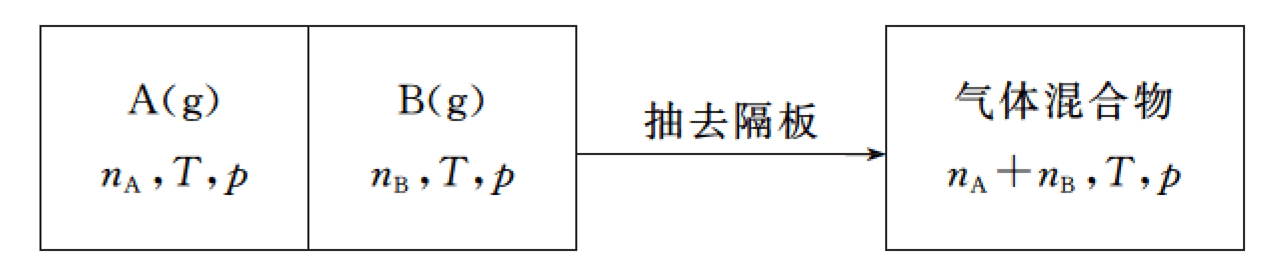


图 3-14　理想气体的等温等压混合过程

例 3-6　在 273K，10^5Pa 下，将 2mol N_2 和 1mol O_2 相混合，求此过程的混合熵 $\Delta_{mix}S$。

解：该过程是理想气体等温过程，$\Delta_{mix}U=0$。因为 $W=0$，所以 $Q=0$，即混合过程中气体不与环境交换热量。由于该混合过程不可逆，因此，不能用热温商计算熵变，必须设计可逆过程。混合过程中，N_2 和 Q_2 的状态变化分别为

$$\left.\begin{array}{l} N_2: 273K, 10^5Pa \longrightarrow 273K, (2/3) \times 10^5Pa \\ O_2: 273K, 10^5Pa \longrightarrow 273K, (1/3) \times 10^5Pa \end{array}\right\} \tag{3-26$'$}$$

将此混合过程按图 3-15 所示的可逆途径进行（各状态的温度均为 273K）。可逆途径分作两步：

步骤Ⅰ：等温可逆膨胀。将容器的上盖分别换成两个理想活塞，隔板两侧分别成为两个唧筒。在可逆情况下，将两个活塞上移，使 N_2 和 O_2 分别膨胀到 $(2/3)\times10^5$Pa 和 $(1/3)\times10^5$Pa，系统的体积由 V 变为 $2V$。显然步骤Ⅰ就是式(3-26′)所表示的变化，此过程的熵变为

$$\Delta S_1 = \Delta S(N_2) + \Delta S(O_2)$$
$$= \left(2 \times 8.314 \times \ln\frac{10^5}{(2/3)\times10^5}\right)J \cdot K^{-1} + \left(1 \times 8.314 \times \ln\frac{10^5}{(1/3)\times10^5}\right)J \cdot K^{-1}$$
$$= 15.9J \cdot K^{-1}$$

步骤Ⅱ：等温可逆混合。将容器的下底分别换成 N_2 的半透膜和 O_2 的半透膜，如图 3-15 所示。同时在半透膜下边紧贴着半透膜装一个理想大活塞使容器成为唧筒，有 10^5 Pa 的恒定外压向上作用在活塞上。然后在 N_2 和 O_2 上方的两个活塞上分别增加额外压力 $\mathrm{d}p$，则底部的大活塞便缓慢下移。于是 N_2 和 O_2 分别通过各自的半透膜，在容器下部相混合。显然混合气体的压力始终保持在 10^5 Pa，且其中 N_2 和 O_2 的分压分别为 $(2/3)\times10^5$ Pa 和 $(1/3)\times10^5$ Pa。在混合过程中，N_2 半透膜两侧 N_2 的压力只相差无穷小量，O_2 半透膜两侧 O_2 的压力也只相差无穷小量，所以混合过程是可逆的，待全部气体混合之后，便达到系统的末态。

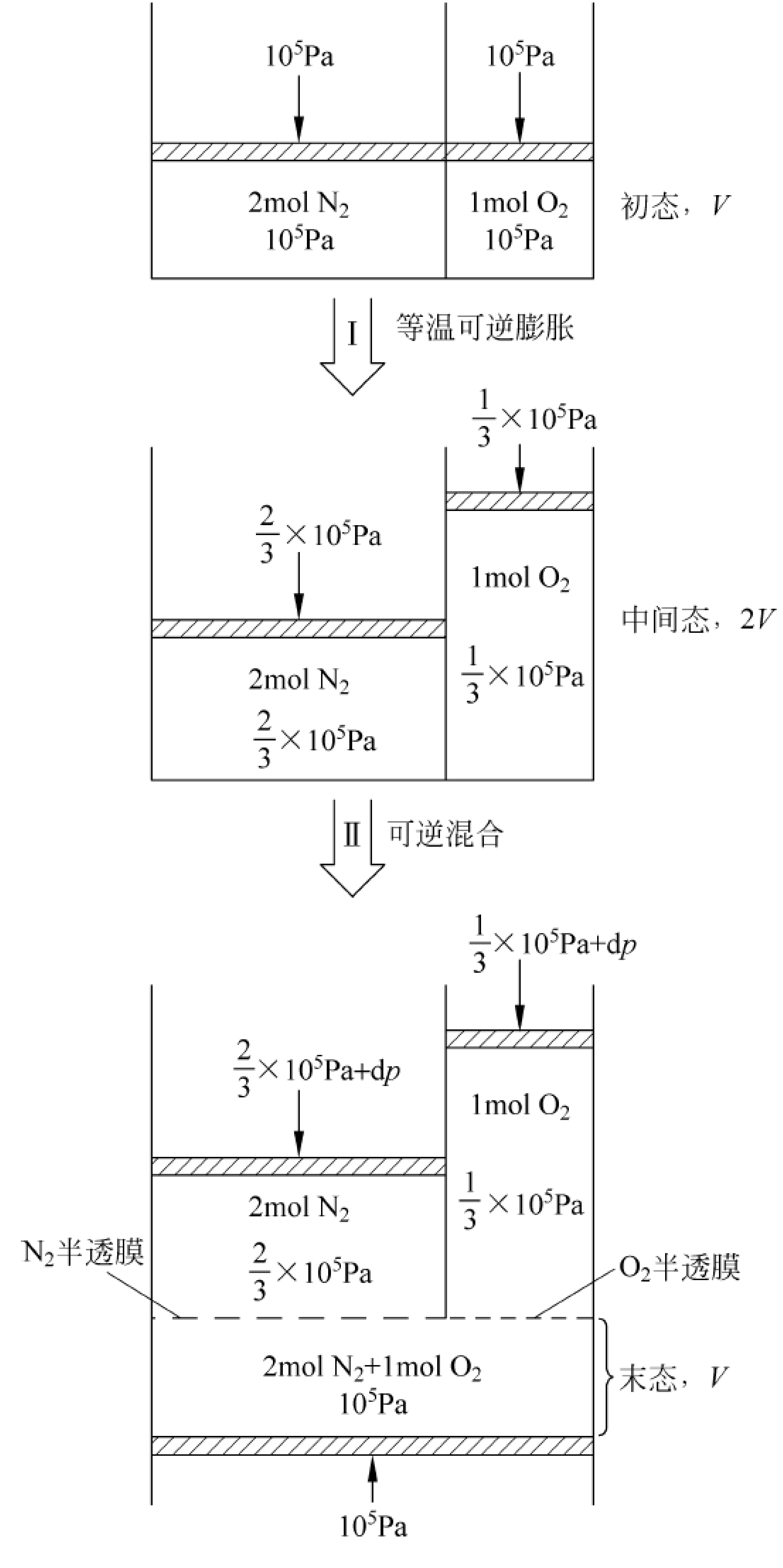


图 3-15　理想气体 N_2 和 O_2 的等温可逆混合过程

在步骤Ⅱ中，系统通过三个活塞与环境交换功，此过程的功等于三个功之和，即

$$W_{\mathrm{II}}=(2/3)\times10^5\,\mathrm{Pa}\times\Delta V^*(N_2)+(1/3)\times10^5\,\mathrm{Pa}\times\Delta V^*(O_2)+10^5\,\mathrm{Pa}\times\Delta V$$

其中 $\Delta V^*(N_2)$，$\Delta V^*(O_2)$和 ΔV 分别代表纯 N_2、纯 O_2 和混合气体在此过程中的体积变化，

显然

$$\Delta V^*(N_2)=-V,\quad \Delta V^*(O_2)=-V,\quad \Delta V=V$$

于是 $W_{\mathrm{II}}=[-(2/3)\times10^5V-(1/3)\times10^5V+10^5V]=0$。因为此过程是理想气体的等温过程，$\Delta U_{\mathrm{II}}=0$，所以

$$Q_{\mathrm{II}}=W_{\mathrm{II}}=0$$

$$\Delta S_{\mathrm{II}}=Q_{\mathrm{II}}/T=0$$

即理想气体等温可逆混合步骤的熵变等于 0。

以上分别求得了两个可逆步骤的熵变，于是原等温等压混合过程的熵变

$$\Delta_{\mathrm{mix}}S=\Delta S_{\mathrm{I}}+\Delta S_{\mathrm{II}}=\Delta S_{\mathrm{I}}=15.9\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

在此例中，因为 N_2 和 O_2 构成的系统是孤立系统，所以熵增加过程必是自发过程。

由上例可以看出，计算不同理想气体的混合熵，只需要计算步骤 I 的熵变即可。即只要写出各种气体在混合前后的状态，分别计算它们的熵变，这些熵变之和就是系统的混合熵。这是计算不同理想气体混合熵的捷径，它适用于不同理想气体的任意混合过程。这是由于理想气体分子间无相互作用，气体混合物中的每一种组分气体都不受其他气体的影响，因此可以独立地计算各种气体的熵变，然后将它们加和。对于理想气体以外的其他物质，由于分子间有相互作用，不可以采用这种方法计算混合熵，必须仿照上例的办法设计可逆途径。

在等温等压下，将多种不同的理想气体混合，其中任一气体 B 的状态变化为

$$\mathrm{B}(n_{\mathrm{B}},T,p)\longrightarrow\mathrm{B}(n_{\mathrm{B}},T,p_{\mathrm{B}})$$

p_{B} 是混合气体中 B 的分压，根据上述结论可知，该过程的混合熵

$$\Delta_{\mathrm{mix}}S=\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}R\ln(p/p_{\mathrm{B}})$$

设 x_{B} 为混合物中 B 的摩尔分数，则 $p_{\mathrm{B}}/p=x_{\mathrm{B}}$，于是上式记作

$$\Delta_{\mathrm{mix}}S=-R\sum_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}} \tag{3-27}$$

此式是计算等温等压下不同理想气体混合熵的公式。

对于多种理想气体的非等温等压混合过程，当然不能用式(3-27)计算 $\Delta_{\mathrm{mix}}S$，但可用上述的简便方法。这种方法对理想气体混合过程是通用的，其他的混合性质，如混合内能 $\Delta_{\mathrm{mix}}U$，混合焓 $\Delta_{\mathrm{mix}}H$ 等，均可照此方法处理。

3.6.4　环境熵变

在讨论物理变化或化学变化时，环境是指容器及容器外边的空气。在这种情况下，环境的范围很大，在系统状态发生变化时，环境的温度 $T_{环}$ 和压力均可视为常数。环境熵变决定于环境的初末态，如果在环境初末态之间设计可逆途径，则此过程的热与实际过程中的热相等。因此对于环境而言，实际热即为可逆热。但在计算环境熵变时应以环境吸热为正，即在实际热量前加一负号，于是

$$\Delta S_{环}=-\frac{Q}{T_{环}} \tag{3-28}$$

例 3-7 已知 $C_{p,m}(H_2O,l)=75J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$,$C_{p,m}(H_2O,s)=36J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$,

$$\Delta_s^l H_m(H_2O,273K)=6.0kJ\cdot mol^{-1}$$

试用热力学原理证明,263K,101325Pa 下,水的结冰过程是自发过程。

解:1mol H_2O 经历下列过程

$$H_2O(l,263K,101325Pa)\longrightarrow H_2O(s,263K,101325Pa)$$

在例 3-5(2)中已求得此过程的熵变 $\Delta S=-20.5J\cdot K^{-1}$,但由于不是孤立系统,不能用 ΔS 判断过程是否自发。为此,须重新划定一个包括环境在内的大的孤立系统。环境显然是指水外面的空气。为了计算环境熵变,需首先求出上述结冰过程的热,由 Kirchhoff 公式得

$$\begin{aligned}\Delta H(263K)&=\Delta H(273K)+\int_{273K}^{263K}\Delta C_p dT\\&=-n\Delta_s^l H_m(273K)+\int_{273K}^{263K}n[(C_{p,m}(s)-C_{p,m}(l))]dT\\&=-1\times(6.0\times10^3)J+1\times(36-75)\times(263-275)J\\&=-5610J\end{aligned}$$

所以

$$\Delta S_{环}=-\frac{Q}{T_{环}}=-\frac{\Delta H}{T_{环}}=-\frac{-5610}{263}J\cdot K^{-1}=21.3J\cdot K^{-1}$$

$$\Delta S+\Delta S_{环}=(-20.5+21.3)J\cdot K^{-1}=0.8J\cdot K^{-1}>0$$

计算结果表明,该过程是不可逆过程,又因为没有非体积功,所以是自发过程。

3.7 热力学第三定律和规定熵

为了计算化学反应的熵变,需要介绍规定熵的概念。由于至今人们还无法得到熵的绝对数值,所以在讨论熵值时需规定一个相对标准,这是热力学第三定律所解决的课题。

3.7.1 Nernst 热定理

Nernst(能斯特)热定理是在研究低温现象中发现的一条普遍规律。

20 世纪初 Richards 曾致力于低温下化学反应的研究。借助于 Richards 的研究结果,Nernst 发现:在低温范围内,等温过程的熵变随温度降低越来越接近于零。1906 年 Nernst 提出假设

$$\lim_{T\to 0K}\Delta S=0 \tag{3-29}$$

此式称为 Nernst 热定理,可表述为:在 $T\to 0K$ 时,一切等温过程的熵值不变。

在当时情况下,低温条件只能达到 20.4K,在实验基础并不充分的条件下 Nernst 提出上述假设,这在科学史上实属罕见。直到十几年之后,它的适用条件才得以完善。

3.7.2 热力学第三定律

对于低温化学反应 A→B,Nernst 热定理提出,在 $T\to 0K$ 时该反应的熵变为零,即 $T\to 0K$ 时物质 A 的熵与物质 B 的熵同值。于是在该热定理的启发下,Planck 于 1911 年提出进一步假设:在 0K 时,一切物质的熵均等于零,即

$$\lim_{T \to 0\mathrm{K}} S = 0 \tag{3-30}$$

在进一步实验的基础上，1920 年 Lewis 和 Gibson 指出，Planck 的假设只适用于纯态的完美晶体。所谓完美晶体是指晶体中的分子或原子只有一种排列方式，即排列有序。例如 CO 晶体中，两种排列 C—O 和 O—C 不同时存在才叫做完美晶体。这就表明，只有当参与反应的各物质都是完美晶体时，才遵守 Nernst 热定理。

至此，式(3-30)应该正确表述为：在 0K 时，一切纯态完美晶体的熵值为零。这就是热力学第三定律。它为任意状态下物质的熵值提供了相对标准。其实第三定律只是一种规定，因此人们将以此规定为基础计算出的其他状态下的熵称为规定熵。

热力学第三定律也有各种表述。例如，除了上述表述外，还可表述为“不可能用有限的手续使一物体冷却到 0K”。这称为 0K 不可达到原理。由于本书中不直接应用这个原理，所以此处不再论述。热力学第三定律已被实验所证实。它的意义是断定了 0K 只能趋近，但不能达到，因此熵值为零的状态是不能实现的状态。这就是说，热力学第三定律选择了一种假想的状态作为熵的零点。

3.7.3　规定熵的计算

下面，以 H_2O 为例讨论规定熵的计算。

例 3-8　试计算 423K，101326Pa 下 $H_2O(g)$的熵。

解：因为第三定律指出 $S(0\mathrm{K})=0$，因此以 0K，101325Pa 的冰为初态，以 423K，101325Pa 的水蒸气为末态的过程的 ΔS 即为 423K，101325Pa 下 $H_2O(g)$的熵值。我们设计如图 3-16 所示的可逆过程。

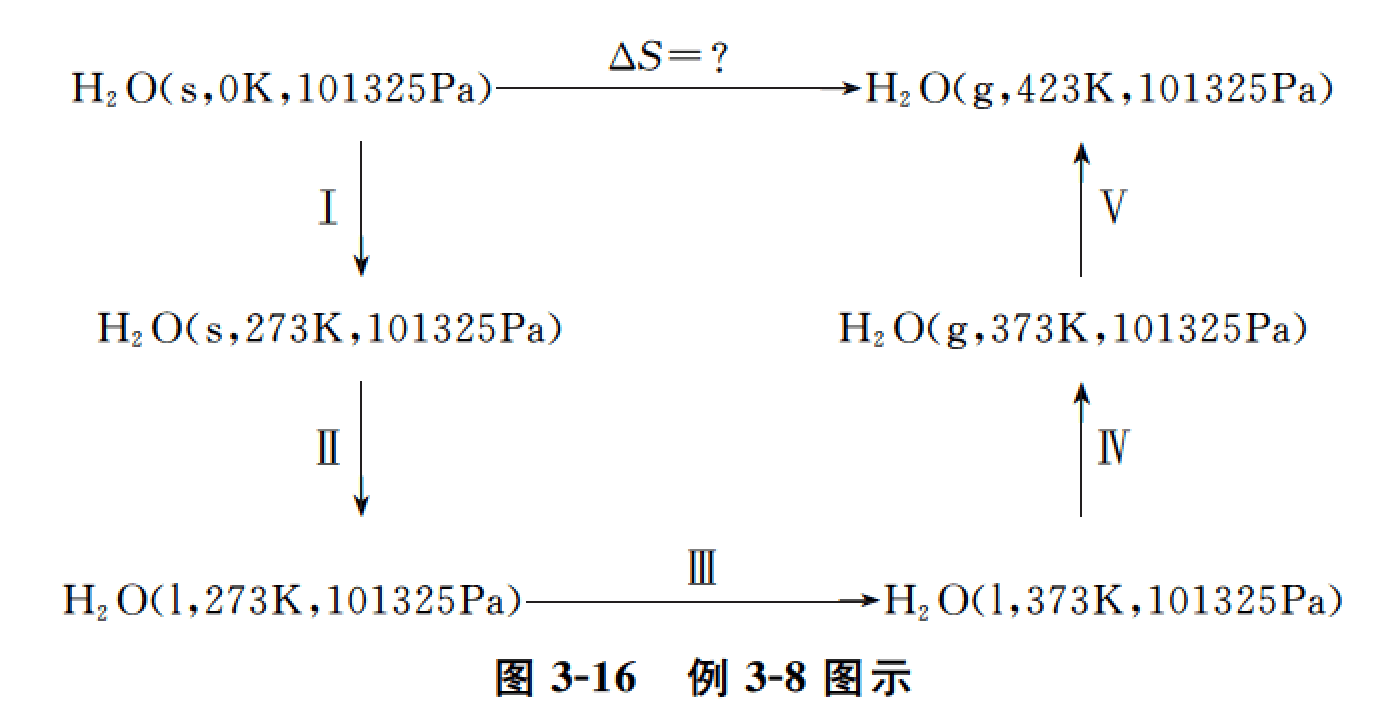


图 3-16　例 3-8 图示

$$\begin{aligned} S(H_2O,g,423\mathrm{K},101325\mathrm{Pa}) &= \Delta S = \Delta S_{\mathrm{I}} + \Delta S_{\mathrm{II}} + \Delta S_{\mathrm{III}} + \Delta S_{\mathrm{IV}} + \Delta S_{\mathrm{V}} \\ &= \int_{0\mathrm{K}}^{273\mathrm{K}} \frac{nC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{s})}{T}\mathrm{d}T + \frac{n\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}H_{\mathrm{m}}}{273\mathrm{K}} + \int_{273\mathrm{K}}^{373\mathrm{K}} \frac{nC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l})}{T}\mathrm{d}T + \frac{n\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}}{373\mathrm{K}} \\ &\quad + \int_{373\mathrm{K}}^{423\mathrm{K}} \frac{nC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{g})}{T}\mathrm{d}T \end{aligned}$$

因此，通过量热手段测得冰、水和水蒸气的热容以及熔化热 $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}H_{\mathrm{m}}$ 和汽化热 $\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}$ 之后，便能够求出熵值。

人们也把用以上方法求得的规定熵称为量热熵,意思是“利用量热数据”。298.15K 时处于标准状态的各种物质的摩尔熵称标准摩尔熵,用符号 $S_m^\ominus$ 表示。各物质的 $S_m^\ominus$ 值可由手册中查得。

由上例可以看出,根据热力学第三定律我们能够利用量热数据确定各种物质在任意状态时的熵,从而开辟了一条由量热数据求算平衡数据的途径。也就是说,我们可以不用平衡实验而只用量热实验就能解决有关平衡问题。在热力学中,这是解决相平衡和化学平衡问题的重要方法之一。

由量热数据计算规定熵时,困难在低温区域。因为在低温(20K 以下)难以测定晶体的热容。为了解决这一困难,可用 Debye 立方定律计算晶体热容:

$$C_{p,m} = aT^3 \tag{3-31}$$

其中 a 是晶体的特性参数。

这样,我们就解决了任一物质在某一确定状态时的规定熵(即量热熵)的值。从这个意义上讲,热力学第三定律的意义在于选择了一个特定的状态(0K)作为量热熵的零点。

3.7.4 化学反应的熵变

对于任意化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$,如果所有物质均处于 298.15K 时的标准状态,则反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可通过手册中的标准熵数据计算:

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus \tag{3-32}$$

其中 $S_{m,B}^\ominus$是物质 B 标准摩尔熵。

例 3-9　试计算 298.15K 下反应:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$$

的标准摩尔熵变。

解:由手册查得 298.15K 时各物质的标准摩尔熵为

$$S_m^\ominus(H_2) = 130.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1},\quad S_m^\ominus(O_2) = 205.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\ominus(H_2O,g) = 188.7\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据式(3-32)得

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(H_2O,g) - S_m^\ominus(H_2) - \frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2)$$

$$= \left(188.7 - 130.6 - \frac{1}{2}\times 205.0\right)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -44.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

只要算得 298.15K 下化学反应的标准熵变,其他任意温度和任意压力下反应的熵变就可通过途径法进行计算。

3.8 Helmholtz 函数和 Gibbs 函数

用熵作为自发过程的方向和限度的判据只适用于孤立系统,但在处理具体问题时允许

近似作为孤立系统的情况并不多见。另外系统与环境熵变的计算也较繁琐。在实际工作中，对于化学反应、相变及混合等过程，等温等容和等温等压两种情况最为常见，因此我们希望将 Clausius 不等式应用到这两种特定条件下以找到更为实用的判据。新判据是 Helmholtz（亥姆霍兹）函数和 Gibbs（吉布斯）函数。

3.8.1 Helmholtz 函数及 Helmholtz 函数减少原理

封闭系统由状态 1 经等温过程到达状态 2。根据 Clausius 不等式，此过程的熵变大于或等于热温商：

$$\Delta S \geqslant \frac{Q}{T} \quad \begin{pmatrix} > & \text{不可逆} \\ = & \text{可逆} \end{pmatrix}$$

$$\Delta S - \frac{Q}{T} \geqslant 0$$

$$T\Delta S - Q \geqslant 0$$

因为等温，所以 $T\Delta S = \Delta(TS)$，再将第一定律代入上式得

$$\Delta(TS) - (\Delta U + W) \geqslant 0$$

$$(T_2S_2 - T_1S_1) - (U_2 - U_1 + W) \geqslant 0$$

整理得

$$(U_2 - T_2S_2) - (U_1 - T_1S_1) \leqslant -W \tag{3-33}$$

其中 W 是体积功与非体积功的总合。左端两项形式相同，定义

$$A = U - TS \tag{3-34}$$

A 叫做 Helmholtz 函数。因为 U,T,S 都是状态函数，因而 A 是状态函数，是容量性质，单位是 J 或 kJ。

以上定义只适用于温度处处相等的系统。有的多相系统，若相间有绝热壁，则系统可能有多个温度，此时式(3-34)中的 T 就无明确意义，因此不能用式(3-34)来定义这类系统的 Helmholtz 函数。在这种情况下，应该用各相 Helmholtz 函数的和定义系统的 Helmholtz 函数。例如，系统由 α 和 β 两相组成，它们的温度分别为 $T(\alpha)$ 和 $T(\beta)$，则

$$A = A(\alpha) + A(\beta)$$

$$A = [U(\alpha) - T(\alpha)S(\alpha)] + [U(\beta) - T(\beta)S(\beta)]$$

根据式(3-34)的定义，式(3-33)可写成

$$\Delta A \leqslant -W \tag{3-35}$$

式(3-35)适用于封闭系统的等温过程，其中等号代表等温可逆过程，小于号代表等温不可逆过程。如图 3-17，等温可逆过程 Ⅰ 与等温不可逆过程 Ⅱ 是系统由状态 1 变化到状态 2 的不同途径，它们的 ΔA 相同，据式(3-35)：

$$\begin{cases} W_{\mathrm{I}} = -\Delta A \\ W_{\mathrm{II}} < -\Delta A \end{cases} \tag{3-36}$$

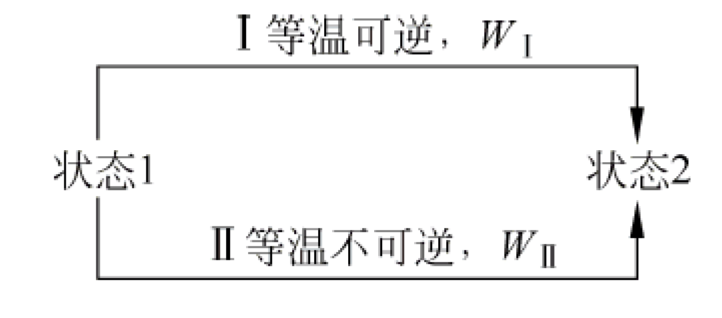


图 3-17 关于等温可逆过程功值最大的说明

所以

$$W_{\mathrm{I}} > W_{\mathrm{II}}$$

这就是说,等温可逆过程的功大于等温不可逆过程的功,这可以看做"等温可逆过程功值最大"的理论根据。

式(3-36)表明:在等温过程中,系统 Helmholtz 函数的减少恰等于在此过程中系统所能做的最大功。由此看来,系统的 Helmholtz 函数似乎代表着系统的做功本领,因此人们也时常把 A 叫做功函。

当系统经历等温等容且无非体积功的过程时,功值为零,则式(3-35)变为

$$\Delta A \leqslant 0 \quad \begin{pmatrix} < & \text{自发} \\ = & \text{可逆} \end{pmatrix} \tag{3-37}$$

本来"<"代表不可逆过程,但由于非体积功 $W'=0$,所以是自发过程。

式(3-37)就是等温等容且 $W'=0$ 条件下过程方向和限度的判据,即如果 A 减少,是自发过程;如果 A 不变,是可逆过程。此式的意义可以表述为:在等温等容且无非体积功的条件下,封闭系统中的过程总是自发地朝着 Helmholtz 函数减少的方向,直至达到在该条件下 A 值最小的平衡状态为止。在平衡情况下再进行过程,便是 A 值不变的可逆过程。这就是 Helmholtz 函数减少原理,也称 Helmholtz 函数判据,即式(3-37)中的"<"代表方向,"="代表限度。

能量最低原则是自然界的普遍规律,Helmholtz 函数减少原理是能量最低原则在等温等容且 $W'=0$ 条件下的具体体现。

3.8.2 Gibbs 函数及 Gibbs 函数减少原理

对于封闭系统的等温过程,据式(3-35):

$$\Delta A \leqslant -W \quad \begin{pmatrix} < & \text{不可逆} \\ = & \text{可逆} \end{pmatrix}$$

在等压情况下,体积功为 $p\Delta V$,所以

$$\Delta A \leqslant -(p\Delta V + W')$$
$$\Delta A + p\Delta V \leqslant -W'$$
$$\Delta A + \Delta(pV) \leqslant -W'$$
$$[(U_2 - T_2S_2) - (U_1 - T_1S_1)] + (p_2V_2 - p_1V_1) \leqslant -W'$$

整理得

$$(U_2 + p_2V_2 - T_2S_2) - (U_1 + p_1V_1 - T_1S_1) \leqslant -W' \tag{3-38}$$

上式左端两项形式相同,定义

$$G = U + pV - TS \tag{3-39}$$

G 叫做 Gibbs 函数,它是状态函数,是系统的容量性质,单位是 J 或 kJ。

以上定义只适用于温度和压力处处相等的系统。对于多相系统,若各相的温度或压力不同,此时上式中的 T 和 p 就无确定意义,因此不能用式(3-39)定义这类系统的 Gibbs 函数。在这种情况下,应该用各相 Gibbs 函数的和来定义系统的 Gibbs 函数。例如某系统由 α 和 β 两相组成,它们的温度和压力分别为 $T(\alpha)$,$T(\beta)$和 $p(\alpha)$,$p(\beta)$,则系统的 Gibbs 函数为

$$\begin{aligned} G &= G(\alpha) + G(\beta) \\ &= [U(\alpha) + p(\alpha)V(\alpha) - T(\alpha)S(\alpha)] + [U(\beta) + p(\beta)V(\beta) - T(\beta)S(\beta)] \end{aligned}$$

据式(3-39)的定义，式(3-38)可写作

$$\Delta G \leqslant -W' \tag{3-40}$$

其中"<"代表等温等压下的不可逆过程，"="代表等温等压下的可逆过程。如图 3-18，过程Ⅰ为等温等压的可逆过程，Ⅱ为等温等压的不可逆过程。两个过程 ΔG 相同，但在数值上 ΔG 恰等于过程Ⅰ中非体积功的负值，即 $\Delta G=-W'_{\mathrm{I}}$ 或 $-\Delta G=W'_{\mathrm{I}}$。因此，封闭系统 Gibbs 函数的减少等于在等温等压的可逆过程中系统所做的最大非体积功。这只说明在这种特殊条件(等温等压的可逆过程)下，ΔG 表现出一定的物理意义。由于 G 是状态函数，在任意过程中都有 ΔG，但在其他条件下 ΔG 本身却没有物理意义。

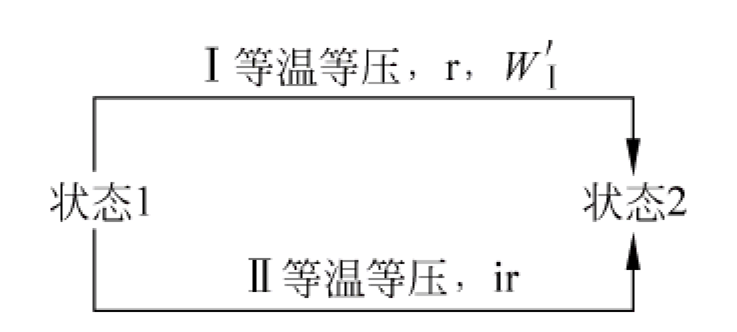


图 3-18　关于 ΔG 的物理意义的说明

当系统经历等温等压且无非体积功的过程时，式(3-40)变为

$$\Delta G \leqslant 0 \quad \begin{pmatrix} < & \text{自发} \\ = & \text{可逆} \end{pmatrix} \tag{3-41}$$

本来"<"代表不可逆过程，但由于 $W'=0$，所以是自发过程。

式(3-41)是等温等压且 $W'=0$ 条件下过程方向和限度的判据，即如果 G 减少，是自发过程；如果 G 不变，是可逆过程。它的意义可表述为：在等温等压且无非体积功的条件下，封闭系统中的过程总是自发地朝着 Gibbs 函数降低的方向，直至达到在该条件下 G 值最小的平衡状态为止。在平衡状态下再进行的过程是 G 不变化的可逆过程。这就是 Gibbs 函数减少原理，也称 Gibbs 函数判据，即式(3-41)中的"<"代表方向，"="代表限度。它是能量最低原则在等温等压且 $W'=0$ 条件下的具体形式。

3.8.3　关于判据的总结

在本章我们重点讨论了用热力学第二定律判断过程的方向和限度。具体介绍了如何利用 S，A 和 G 三个状态函数作为判据进行判断。有关内容的主要结构为：由 Carnot 定理出发，导出了封闭系统中具有普遍意义的 Clausius 不等式。然后将 Clausius 不等式分别应用于三种特殊情况下，分别发现了熵增加原理、Helmholtz 函数减少原理和 Gibbs 函数减少原理。现将主要内容总结于图 3-19，其中的不等号代表方向，等于号代表限度。

对封闭系统的任意过程 $\Delta S \geqslant \sum \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{pmatrix} > & \text{不可逆} \\ = & \text{可逆} \end{pmatrix}$

条件：孤立系统	条件：等温等容，$W'=0$	条件：等温等压，$W'=0$
$\Delta S \geqslant 0$ $\begin{pmatrix} > & \text{自发} \\ = & \text{可逆} \end{pmatrix}$	$\Delta A \leqslant 0$ $\begin{pmatrix} < & \text{自发} \\ = & \text{可逆} \end{pmatrix}$	$\Delta G \leqslant 0$ $\begin{pmatrix} < & \text{自发} \\ = & \text{可逆} \end{pmatrix}$

图 3-19　过程方向和限度的判断

在具体应用这些判据时，必须注意它们的适用条件，这是初学者容易忽视的问题。Gibbs 函数减少原理比其他判据有更大的实用价值。需要说明，热力学中所说的自发过程

的方向,只是指"有可能发生",至于实际上是否发生或以多大速率进行则不是热力学的研究范畴。

3.8.4 功和热在特定条件下与状态函数变的关系

功和热是过程量,其值与过程有关,但在一些特定条件下,功和热常与某个状态函数的变化值相等。这不仅为这些特定过程中功和热的计算带来方便,而且也可通过功和热的测量求得状态函数变,因此,熟练掌握在特定条件下功和热与状态函数变的互换,对于处理热力学问题是十分有益的。现将有关内容总结于表 3-1。

表 3-1 功和热在特定条件下与状态函数变的关系

关系式	条 件	关系式	条 件
$Q=\Delta U$	等容,$W'=0$	$W=-\Delta U$	绝热
$Q=\Delta H$	等压,$W'=0$	$W=-\Delta A$	等温,可逆
$Q=\Delta H+W'$	等压	$W'=-\Delta A$	等温等容,可逆
$Q=T\Delta S$	等温可逆	$W'=-\Delta G$	等温等压,可逆

3.9 各热力学函数间的关系

在第一定律和第二定律中,人们最常遇到的有以下八个主要状态函数:T,p,V,U,H,S,A 和 G。其中 T 和 p 是强度性质,其他是容量性质。这八个函数中 T,p,V,U,S 是基本函数,它们都有明确的物理意义。而 H,A 和 G 是导出函数,它们是由基本函数经过数学组合而成,因而本身没有物理意义,它们与其他函数的关系如下:

$$H=U+pV$$
$$A=U-TS$$
$$G=U+pV-TS$$

很容易导出

$$G=H-TS$$
$$G=A+pV$$

这些基本关系可用图 3-20 形象地表示出来。

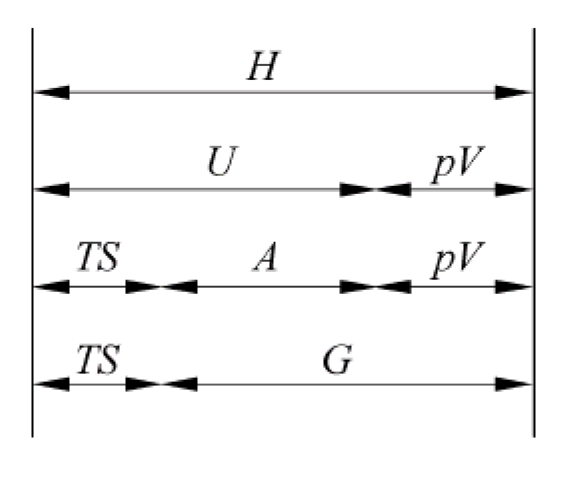


图 3-20 热力学函数间的关系

3.9.1 Gibbs 公式

对于封闭系统的微小过程,有

$$\mathrm{d}U=\delta Q-\delta W$$

若过程可逆且不做非体积功,则

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V \tag{3-42}$$

式(3-42)是第一定律与第二定律的联合表达式,适用于封闭系统中无非体积功的可逆过程。

由焓的定义 $H=U+pV$,两端微分得

$$\mathrm{d}H=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p$$

将式(3-42)代入,上式变为

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

即

$$dH = TdS + Vdp \tag{3-43}$$

由定义式 $A=U-TS$ 取微分，得

$$dA = dU - TdS - SdT$$

将式(3-42)代入，整理后得

$$dA = -SdT - pdV \tag{3-44}$$

由关系式 $G=A+pV$ 取微分得

$$dG = dA + pdV + Vdp$$

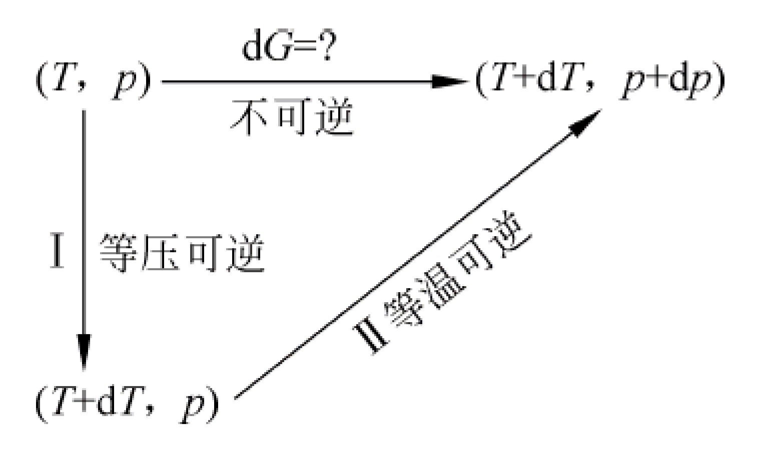
将式(3-44)代入，即变为

$$dG = -SdT + Vdp \tag{3-45}$$

式(3-42)至式(3-45)是四个十分重要的关系式。这一组关系式叫做 Gibbs 公式，也称为封闭系统的热力学基本关系式。

严格讲，Gibbs 公式只适用于封闭系统中无非体积功的可逆过程，若遇到不可逆过程，只有设计可逆过程方能使用。下面以 Gibbs 函数为例对 Gibbs 公式的适用条件作深入的具体分析。

如果封闭系统中只发生简单物理变化，假设系统经历一个微小的不可逆过程，由状态 (T,p) 达到状态 $(T+dT, p+dp)$，系统的 Gibbs 函数变 dG 可通过设计如下可逆途径进行计算：



步骤Ⅰ是等压可逆变温过程，$dp=0$，据 Gibbs 公式得

$$dG_{\text{I}} = -SdT$$

步骤Ⅱ是等温可逆膨胀(或压缩)过程，$dT=0$，据 Gibbs 公式得

$$dG_{\text{II}} = Vdp$$

所以

$$dG = dG_{\text{I}} + dG_{\text{II}}$$

即

$$dG = -SdT + Vdp$$

显然，这就是 Gibbs 公式本身。而且其中 $-SdT$ 代表由于温度改变所引起的 Gibbs 函数变化，而 Vdp 则是由于压力改变所引起的 Gibbs 函数变化。这一结果表明，对于简单物理过程，既使过程不可逆，也可直接套用 Gibbs 公式计算状态函数变。从这个意义上讲，对于简单物理过程，不论过程是否可逆，Gibbs 公式都是适用的。这个结论的数学意义是：对于只发生简单物理变化的封闭系统(也称做组成不变的封闭系统或双变量系统)，Gibbs 公式是

四个全微分式,适用于 $\delta W'=0$ 的任意过程。

如果系统中发生相变、混合或化学反应,只有可逆时才能应用 Gibbs 公式。这是由于这类封闭系统不能只用两个变量描述状态。因为一切实际过程都是不可逆的,所以 Gibbs 公式不能用来计算实际的相变、混合和化学反应过程的状态函数变。

由以上讨论可知,Gibbs 公式主要用于计算简单物理过程的状态函数变,这是它的重要用途之一。除此之外,以这组公式为基础,还可以推导出许多有用的关系式。

3.9.2 对应系数关系式

对于只发生简单物理变化的封闭系统:

$$dG=-SdT+Vdp$$

是全微分式。

如果设 $G=G(T,p)$,则 G 的全微分为

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

对比以上两个全微分式,即得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S,\quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=V \tag{3-46}$$

同理,通过 Gibbs 公式中其他几个关系式还可得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T,\quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-p \tag{3-47}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p=T,\quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S=V \tag{3-48}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V=-S,\quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T=-p \tag{3-49}$$

以上式(3-46)至式(3-49)中的八个关系式叫做对应系数关系式,在分析问题或证明问题时常常用到。

3.9.3 Maxwell 关系式

在数学上 $dz=Mdx+Ndy$ 是全微分的充要条件为

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x=\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{3-50}$$

对于只发生简单物理变化的封闭系统,Gibbs 公式中的关系式均为全微分式,于是根据式(3-50)的规则,可得到下面一组关系式:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V=-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tag{3-50a}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \tag{3-50b}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{3-50c}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3-50d}$$

这一组关系式就是 Maxwell(麦克斯韦)关系式,它们在热力学中有极广泛的应用。首先,它将一些难于用实验测定的量转化为容易测的量,例如在式(3-50d)中,变化率$(\partial S/\partial p)_T$难于实验测定,而$(\partial V/\partial T)_p$代表系统的热膨胀情况,易于实验测定,若能从手册中查到热膨胀系数,则可直接进行计算。

另外,由 Maxwell 关系式进而能够推出一些有用的公式,这些公式对于分析解决许多问题,对于揭示一些普遍规律都颇有帮助。下面简单介绍几个应用。

3.9.4　基本关系式的应用

1. 热力学状态方程的导出

将关系式

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

在等温条件下两端除以 $\mathrm{d}V$,得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

据 Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{3-51}$$

在第一定律我们曾指出,内压$(\partial U/\partial V)_T$代表分子之间相互作用的强弱。式(3-51)表明,可以通过状态方程求得内压的大小。

同样,将关系式

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

在等温条件下两端除以 $\mathrm{d}p$,得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

据 Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

代入前式,得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \tag{3-52}$$

此式表明,可以通过状态方程求得压力对于焓的影响。

式(3-51)和式(3-52)称为热力学状态方程,在热力学中有广泛用途。对于用两个变量描述的封闭系统,任意过程的内能变和焓变可分别用

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

和

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

进行计算。在第一定律中,由于我们当时还无法知道$(\partial U/\partial V)_T$和$(\partial H/\partial p)_T$的值,所以只能计算等容过程的$\Delta U$和等压过程的$\Delta H$。至今,情况已经不同,将式(3-51)和式(3-52)分别代入上述两式

$$dU = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV$$

$$dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp$$

于是,只要知道了状态方程,即可计算任意过程的ΔU和ΔH。对于有些系统,即使目前还不知道它们的状态方程,也可通过一定的p,V,T测量实验求得$(\partial p/\partial T)_V$和$(\partial V/\partial T)_p$,最终计算$\Delta U$和$\Delta H$。

2. 理想气体性质的理论证明

1) 理想气体的U和H只是温度的函数

这一结论的给出是基于Joule(焦耳)的实验结果。当时Joule的实验做得并不精确,因此只能说在第一定律中是将实验结果适当近似之后得出上述结论的。现在我们可以对该结论进行严格的理论证明。

将理想气体状态方程$pV=nRT$代入式(3-51)得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V}\right)\right]_V - p$$

$$= T\cdot\frac{nR}{V} - p = p - p = 0$$

同理,将$pV=nRT$代入式(3-52),即可证明$(\partial H/\partial p)_T=0$。这就严格证明了理想气体的$U$和$H$只是$T$的函数。

2) 理想气体的热容只是温度的函数

对于任意系统:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\right\}_p$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \qquad (3\text{-}53)$$

同理,可证明

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \qquad (3\text{-}54)$$

式(3-53)和式(3-54)是两个具有普遍意义的式子，在等温下将两式积分便分别得到 C_p 与 p 及 C_V 与 V 的关系。知道系统的状态方程之后，就可得到这种具体关系。对于一般系统，式(3-53)中的二阶偏导数 $(\partial^2 V/\partial T^2)_p$ 的值很小，因而 p 对 C_p 的影响不大，以致在压力变化不太大时可忽略掉这种影响。

将理想气体状态方程 $pV=nRT$ 代入式(3-53)，得

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=-T\left[\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{nRT}{p}\right)\right]_p$$
$$=-T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nR}{p}\right)\right]_p=0$$

同理，将理想气体状态方程代入式(3-54)，得 $(\partial C_V/\partial V)_T=0$。这就从理论上证明了理想气体的热容只是温度的函数。

3）理想气体无 Joule-Thomson 效应

据式(2-45)：

$$\mu_{\text{J-T}}=-\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-\frac{1}{C_p}\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$
$$=-\frac{1}{C_p}\left[V-T\left(\frac{\partial \frac{nRT}{p}}{\partial T}\right)_p\right]=-\frac{1}{C_p}\left[V-T\frac{nR}{p}\right] \tag{3-55}$$
$$=-\frac{1}{C_p}[V-V]=0$$

这表明，在节流以后，理想气体的温度不变，即理想气体无 Joule-Thomson 效应。这是“理想气体的焓只是温度的函数”的必然结果。

3. 等压热容与等容热容的关系

在第 2 章我们曾导出了 C_p 与 C_V 的关系式(2-27)并进行了粗略的讨论。由于当时还无法解决式中内压 $(\partial U/\partial V)_T$ 的大小，所以认识是肤浅的。现在有了热力学状态方程，可以进一步认识这个问题。

据式(2-27)，C_p 与 C_V 之差为

$$C_p-C_V=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

将式(3-51)代入并整理，得

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$
$$=\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

此结果表明，由物质的状态方程便可求得 C_p 与 C_V 的差值。设热膨胀系数为 α，等温压缩系数为 κ，则

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=V\alpha,\quad -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=V\kappa$$

所以上述结果可写作

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa} \tag{3-56}$$

由于实验测定 C_p,α 和 κ 比测定 C_V 容易,所以通常利用此式由 C_p,α 和 κ 求算 C_V。式(3-56)是个普遍性的关系式,由它可以得出以下具有普遍意义的结论。

(1) 对于处在稳定的平衡状态的任何系统,T,V 和 κ 总大于 0,而 $\alpha^2 \geqslant 0$,所以 $C_p - C_V \geqslant 0$ 或 $C_p \geqslant C_V$。这就是说 C_p 永不小于 C_V。

(2) 当 $T \to 0\text{K}$ 时,$C_p - C_V \to 0$,即在 0K 附近有 $C_p \approx C_V$。

(3) 当 $\alpha = 0$(即$(\partial V/\partial T)_p = 0$)时,$C_p = C_V$。例如 101325Pa,277.15K 时的液体水便是如此。因为水在该状态时的密度最大,即此时 $V_m(H_2O,l)$有最小值,因此水的 C_p 与 C_V 关系应该如下:

273.15K$<T<$277.15K 时,$(\partial V/\partial T)_p < 0$ 即 $\alpha < 0$,从而有 $C_p > C_V$;

$T=$277.15K 时,$(\partial V/\partial T)_p = 0$ 即 $\alpha = 0$,从而有 $C_p = C_V$;

277.15K$<T<$373.15K 时,$(\partial V/\partial T)_p > 0$ 即 $\alpha > 0$,从而有 $C_p > C_V$。

这些结论已被实验结果所证实。

4. 关于 $\mu_{J\text{-}T}$ 的热力学讨论

以前我们曾经指出,Joule-Thomson 系数 $\mu_{J\text{-}T}$ 与气体所处的状态有关。同一种气体,在不同温度或压力下,其 $\mu_{J\text{-}T}$ 值不同,以致将 T-p 坐标平面分作致冷区和致温区。

设物质的热膨胀系数为 α,则式(3-55)可写作

$$\mu_{J\text{-}T} = -\frac{1}{C_p}(V - T\alpha V) = -\frac{V}{C_p}(1 - T\alpha)$$

因此,$\mu_{J\text{-}T}$ 的符号取决于 $1 - T\alpha$ 的符号。由 α 的定义可知,$\alpha = f(T,p)$,所以 $T\alpha$ 随气体的 T 和 p 变化而改变,于是改变气体的 T 和 p,可使得 $T\alpha > 1$ 或 $T\alpha < 1$,结果使 $\mu_{J\text{-}T}$ 可正可负。

5. 温度和压力对于系统 U,H,S,A,G 诸状态函数的影响

温度和压力是最常使用的两个人为控制因素,人们总是通过选定适当的 T 和 p 控制生产过程。现在,我们将 T 和 p 对于不同系统几个主要状态函数的影响程度作如下简单的定性小结。

1) 温度的影响

为了便于度量 T 对各函数的影响,我们将 U,H,S,G 和 A 在等压或等容条件下随温度的变化率用便于测量的量表示:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

显然,上述各式右端的量,在数值上都是相当可观的。因此,对于任何系统,不论是气体、液体、还是固体,T 对五个主要函数的影响都是显著的,即使在 ΔT 不是很大的情况下,也不可

忽略这种影响。

2）压力的影响

与上面类似，我们将 U，H，S，G 和 A 在等温条件下随压力的变化率用易于实验测定的量来表示：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{a}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{b}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{c}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=V \tag{d}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{e}$$

在式(a)中，$[T(\partial p/\partial T)_V-p]$是内压，代表分子间相互作用的强弱。通常情况下，气体的内压比液体和固体小得多，使得$[T(\partial p/\partial T)_V-p](\partial V/\partial p)_T$ 的值不大。对于液体和固体，虽有较大的内压，但由于它们都具有难于压缩的特性，$(\partial V/\partial p)_T$ 的值接近于 0，因而$[T(\partial p/\partial T)_V-p](\partial V/\partial p)_T$ 的值很小。

在式(b)中，实验表明，在一般压力范围内，气体的$[V-T(\partial V/\partial T)_p]$值不大，而液体和固体的 V 本身较小，再减去 $T(\partial V/\partial T)_p$ 后整个差值接近于 0。

在式(c)中，由于气体具有显著的热膨胀性，所以$(\partial V/\partial T)_p$ 值很大。而液体和固体的热膨胀性比气体要小得多。

在式(d)中，若就 1mol 物质而言，气体的 V 很大，而液体和固体的 V 却很小。

在式(e)中，由于气体的压缩性很大，$-(\partial V/\partial p)_T$ 值很大，即 $-p(\partial V/\partial p)_T$ 值很大，而液体和固体由于难于压缩，$-p(\partial V/\partial p)_T$ 值很小。

由以上讨论可得如下结论：

对于气体，p 对 U 和 H 的影响不大，在压力变化不大时(即 Δp 值不大)，可忽略这种影响，但 p 对 S，G 和 A 有显著影响，任何情况下都不可无视这种影响。对于液体和固体，p 对这五个函数的影响都很小，即它们对于压力变化都具有不敏感性，因此，在等温时 Δp 不很大的情况下，液体和固体的 ΔU，ΔH，ΔS，ΔG 和 ΔA 可近似等于 0。

6. 热力学证明题的常用数学方法

本节中所讨论的重要关系式，经常被作为理论武器用来推导公式，证明许多具有普遍意义的结论。下面就热力学证明题的常用数学方法以及应注意的问题做一粗浅的总结，以供读者参考。

(1) 证明题应以基本关系式、定义式或纯数学函数式为出发点，在证明过程中一般只进行数学演绎而不加入其他现成结论。

常用数学方法有：

(2) 恒等式两端同时微分或同时求导。

(3) 在一定条件下，将微分式(如 Gibbs 公式)两端同除以某个量的微分。

(4) 比较系数法。利用不同方法分别写出同一函数的全微分，在自变量相同的情况下，可以分别比较各项的系数。

(5) 利用链关系

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_y \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y$$

(6) 利用循环关系

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

不论用哪种数学方法，如遇到偏导数时，都应该注意下标不可用错，因为多元函数的偏微商在下标不同时代表不同的函数。这一点必须引起读者的注意。

例 3-10　证明理想气体 $C_p - C_V = nR$。

这个题目的证明方法很多，我们举出三种以帮助大家熟悉基本方法，并便于比较。

证法 1：由式(2-27)出发，依次代入热力学状态方程和理想气体状态方程。

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V}\right)\right]_V\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{p}\right)\right]_p \\ &= T \cdot \frac{nR}{V} \cdot \frac{nR}{p} = p \cdot \frac{nR}{p} = nR \end{aligned}$$

证法 2：比较系数法，设 $S = f(T, p)$，则

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

即

$$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{1}$$

令 $S = F(T, V)$，则

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{2}$$

设 $V = V(T, p)$，则

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

代入式(2)，得

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p\right]$$

即

$$\mathrm{d}S = \left[\frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{3}$$

比较式(1)和式(3)，得

$$\frac{C_p}{T} = \frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

所以

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$
$$= T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V}\right)\right]_V\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{p}\right)\right]_p$$
$$= T\frac{nR}{V}\cdot\frac{nR}{p} = nR$$

证法 3：设 $S=f(T,p)$，则

$$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$$

等容情况下，上式两端同除以 $\mathrm{d}T$，得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_p}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

即

$$\frac{C_V}{T} = \frac{C_p}{T} + \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

所以

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T\cdot\frac{nR}{p}\cdot\frac{nR}{V} = nR$$

3.10　ΔG 及 ΔA 的计算

ΔG 和 ΔA 的计算是热力学的重要任务之一，尤其 ΔG 的计算有很大实用价值，一般情况下可运用下面的一些基本公式。

由 A 和 G 的定义不难推出，对于封闭系统的任意等温过程，不论是化学反应还是物理过程，不论过程是否可逆，都有

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \tag{3-57}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{3-58}$$

因而只要求得等温过程的 ΔU，ΔH 和 ΔS，就可根据式(3-57)和式(3-58)求出 ΔA 和 ΔG。

对于简单物理过程，由 Gibbs 公式得

$$\Delta A = \int_{T_1}^{T_2}(-S)\mathrm{d}T - \int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V \tag{3-59}$$

$$\Delta G = \int_{T_1}^{T_2}(-S)\mathrm{d}T + \int_{p_1}^{p_2}V\mathrm{d}p \tag{3-60}$$

在特定情况下，往往可利用 ΔA 和 ΔG 与功的关系简捷地求出 ΔA 和 ΔG，即在等温可逆过程中 $\Delta A=-W$，在等温等压可逆过程中 $\Delta G=-W'$。如果分别是等温等容且无非体积功的过程或等温等压且无非体积功的过程，则这两个关系式就是 Helmholtz 函数判据和 Gibbs 函数判据本身。在可以直接利用判据的情况下就不必再寻找其他公式。

如果具体讨论的过程不能直接套用上述几个基本公式,则必须利用 ΔA 和 ΔG 与途径无关的特性,自己设计新的途径,只要所设计的途径中的每一步都可直接套用公式即可。

3.10.1　简单物理变化过程的 ΔG 和 ΔA

例 3-11　1mol 理想气体 H_2 由 300K,10^6Pa 分别经等温可逆膨胀和自由膨胀至 300K,10^5Pa,试求两个过程的 ΔA 和 ΔG。

解:对等温可逆膨胀过程,$\Delta U=\Delta H=0$,所以据式(3-57)和式(3-58)得

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S$$

即

$$\Delta A = nRT\ln\frac{V_1}{V_2} = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{3-61}$$

所以

$$\Delta A = \left(1\times 8.314\times 300\times \ln\frac{10^5}{10^6}\right)\text{J} = -5743\text{J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S$$

即

$$\Delta G = nRT\ln\frac{V_1}{V_2} = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{3-62}$$

所以

$$\Delta G = -5743\text{J}$$

对于自由膨胀过程,虽是不可逆过程,但由于与上述可逆过程的初末状态相同,ΔA 和 ΔG 与上述过程相同,即 $\Delta A=-5743$J,$\Delta G=-5743$J。

式(3-61)和式(3-62)适用于理想气体等温过程,可见理想气体等温过程的 ΔA 和 ΔG 同值,这是理想气体的 U 和 H 只是 T 的函数的必然结果。

例 3-12　物质的量为 n 的 CO_2 气体在等压情况下从 T_1 升温到 T_2,求此过程的 ΔG。

解:据式(3-60),由于等压,$\mathrm{d}p=0$,所以

$$\Delta G = \int_{T_1}^{T_2}(-S)\mathrm{d}T \tag{3-63}$$

为了求得积分,须将 S 表示为 T 的函数:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

等压下得

$$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$$

设在该压力下温度为 T_0 时系统的熵为 S_0,在 $T_0\sim T$ 对上式积分(这里 T_0 是任一指定温度)

$$\int_{S_0}^{S} dS = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT$$

$$S = S_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT$$

将此式代入式(3-63)，得

$$\Delta G = -\int_{T_1}^{T_2} \left(S_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} \right) dT$$

由此看来，为了求得等压变温过程的 ΔG，需要查找 C_p 数据，另外还必须知道系统在某一温度下的熵。从手册上能查到 298.15K 时物质的标准熵，应该以此数据为基础，求出上式中的 S_0。可见变温过程中 ΔG 的计算较为繁琐。

对于 T 和 p 同时改变的过程，应设计如下途径进行计算：

$$\begin{array}{ccc} \text{状态 } 1(T_1, p_1) & \xrightarrow{\Delta G = ?} & \text{状态 } 2(T_2, p_2) \\ \downarrow \text{I} & \nearrow \text{II} & \\ \text{中间状态}(T_1, p_2) & & \end{array}$$

Ⅰ是等温(T_1)过程：

$$\Delta G_{\text{I}} = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

Ⅱ是等压(p_2)变温过程：

$$\Delta G_{\text{II}} = \int_{T_1}^{T_2} (-S) dT$$

于是可求得 $\Delta G = \Delta G_{\text{I}} + \Delta G_{\text{II}}$。

3.10.2　相变过程的 ΔG 和 ΔA

例 3-13　求如图 3-21 所示的两个等温过程的 ΔG 和 ΔA。

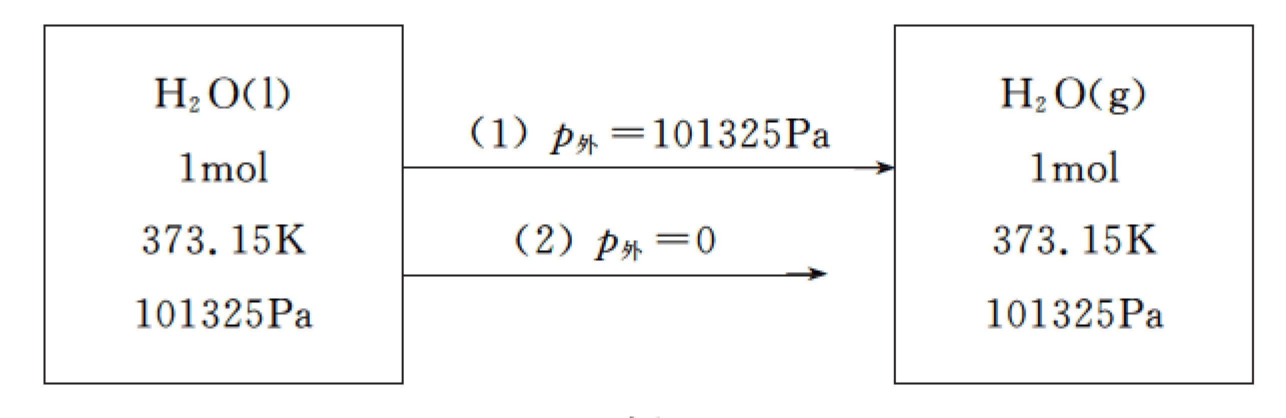


图 3-21　例 3-13 图示

解：(1) 此过程是等温等压的可逆相变，且 $W' = 0$，所以 $\Delta G = 0$。由于该过程等温可逆，因此

$$\Delta A = -W = -p\Delta V \approx -pV_2 = -nRT$$
$$= -1 \times 8.314 \times 373.15\text{J} = -3103\text{J}$$

(2) 向真空汽化是不可逆相变，但由于与过程(1)的初末态相同，所以 ΔG 和 ΔA 与(1)中同值，即

$$\Delta G = 0, \quad \Delta A = -3103\text{J}$$

例 3-14　已知 268.15K 时,固体苯的蒸气压为 2280Pa,过冷液态苯的蒸气压为 2675Pa,求 268.15K,101325Pa 下 1mol C_6H_6(l)凝固过程的 ΔG。

解:因为是等温等压下的不可逆相变,应该设计如图 3-22 所示的可逆过程。

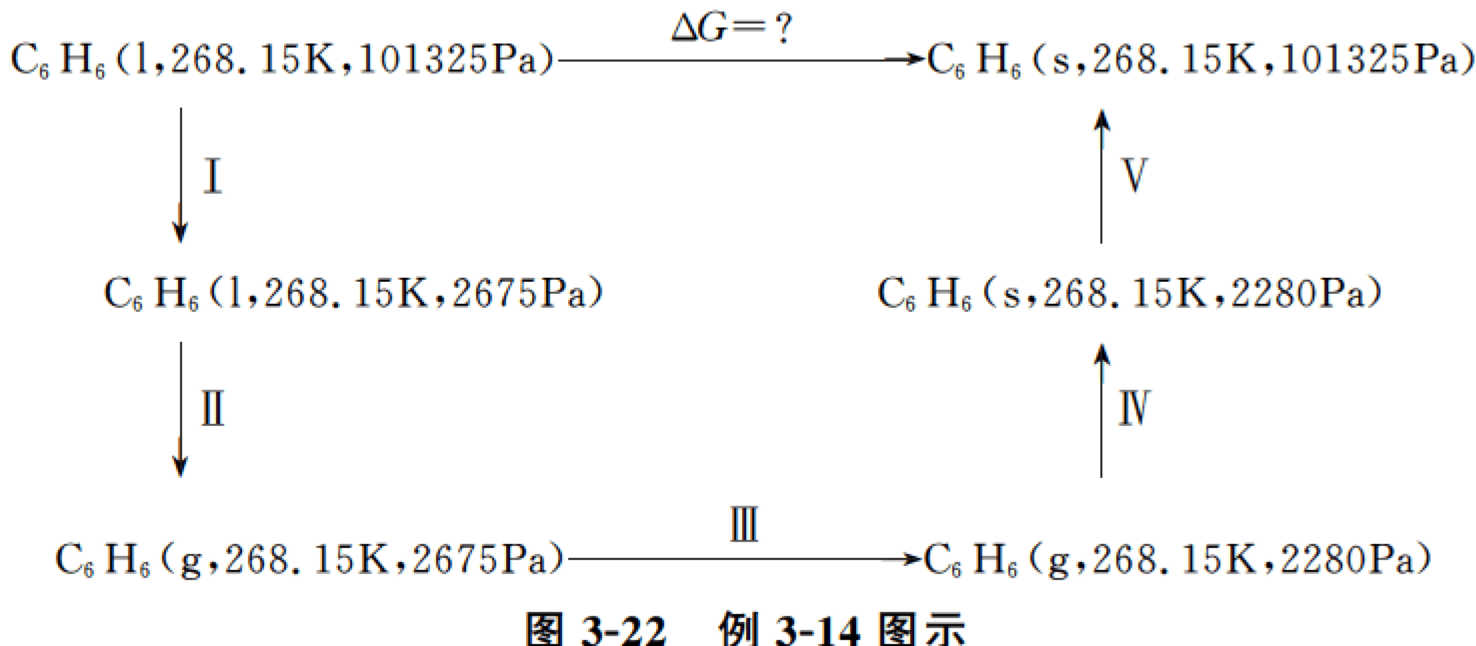


图 3-22　例 3-14 图示

过程Ⅰ和Ⅴ分别为液体和固本的等温过程且压力变化不大,应忽略掉 Gibbs 函数的变化:

$$\Delta G_{\text{Ⅰ}} \approx 0, \quad \Delta G_{\text{Ⅴ}} \approx 0$$

过程Ⅱ和Ⅳ分别为等温等压可逆汽化和等温等压可逆凝华,据 Gibbs 函数判据:

$$\Delta G_{\text{Ⅱ}} = 0, \quad \Delta G_{\text{Ⅳ}} = 0$$

过程Ⅲ是理想气体等温过程,据式(3-62):

$$\Delta G_{\text{Ⅲ}} = nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$= \left(1 \times 8.314 \times 268.15 \times \ln\frac{2280}{2675}\right)\text{J} = -356.4\text{J}$$

因此

$$\Delta G = \Delta G_{\text{Ⅰ}} + \Delta G_{\text{Ⅱ}} + \Delta G_{\text{Ⅲ}} + \Delta G_{\text{Ⅳ}} + \Delta G_{\text{Ⅴ}} = \Delta G_{\text{Ⅲ}} = -356.4\text{J}$$

3.10.3　混合过程的 ΔG

多种不同理想气体的等温等压混合过程没有热效应,所以

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0$$

据式(3-27),混合熵

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}\ln x_{\text{B}}$$

所以混合过程的 Gibbs 函数变(混合 Gibbs 函数)

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S = -T\Delta_{\text{mix}}S$$

即

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}\ln x_{\text{B}} \tag{3-64}$$

式中 n_{B} 和 x_{B} 分别为理想气体 B 的物质的量及混合气体中 B 的摩尔分数。式(3-64)只适用于不同理想气体的等温等压混合过程。它表明,此过程是等温等压且无非体积功的条件下 Gibbs 函数减少($\Delta_{\text{mix}}G<0$)的过程,所以是自发过程。

对于理想气体的非等温等压混合过程，不可用式(3-64)计算 $\Delta_{mix}G$，应该正确写出每种气体在混前后的状态，分别计算它们的 Gibbs 函数变，这些 Gibbs 函数变之和就是系统的 $\Delta_{mix}G$。

3.10.4　ΔG 随 T 的变化

对于等温等压下的相变、混合或化学反应，当相变、混合或化学反应的温度不同时，则过程的 ΔG 不同。

在 T_1，p 时：

$$\mathrm{A} \xrightarrow{\Delta G_1} \mathrm{B}$$

在 T_2，p 时：

$$\mathrm{A} \xrightarrow{\Delta G_2} \mathrm{B}$$

则

$$\Delta G_1 \neq \Delta G_2$$

为了讨论等温等压过程的 ΔG 随 T 的变化，首先要了解纯物质(或组成不变的混合物)的 G 与 T 的关系。在等压条件下纯物质的 G 随 T 的变化率

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S = \frac{G-H}{T} = \frac{G}{T} - \frac{H}{T}$$

将 G/T 移到等号左端，然后两端同乘以 $1/T$ 得

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

即

$$\frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

根据微分法则，此式左端是 G/T 对 T 的偏导数，所以记作

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2} \tag{3-65}$$

此式称为 Gibbs-Helmholtz 公式，它描述纯物质的 Gibbs 函数随 T 的变化关系。

对于等温等压下的相变、混合或化学反应：

$$\begin{aligned}
\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p &= \left[\frac{\partial\left(\frac{G_{\text{产物}} - G_{\text{反应物}}}{T}\right)}{\partial T}\right]_p \\
&= \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)_{\text{产物}}}{\partial T}\right]_p - \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)_{\text{反应物}}}{\partial T}\right]_p \\
&= \left(-\frac{H}{T^2}\right)_{\text{产物}} - \left(-\frac{H}{T^2}\right)_{\text{反应物}} \\
&= -\frac{H_{\text{产物}} - H_{\text{反应物}}}{T^2}
\end{aligned}$$

即

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{3-66}$$

式(3-66)也叫做 Gibbs-Helmholtz 公式，它描述等温等压过程的 ΔG 与过程温度的关系。如果知道了 T_1 时某相变、混合或化学反应的 ΔG_1，就可通过此式计算另一温度 T_2 时的 ΔG_2。

等压条件下对式(3-66)积分，可以得到积分形式的 Gibbs-Helmholtz 公式：

$$\int_{\Delta G_1/T_1}^{\Delta G_2/T_2} \mathrm{d}\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta H}{T^2}\mathrm{d}T$$

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} = \frac{\Delta G_1}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2}\mathrm{d}T \tag{3-67}$$

显然，具体计算时还须将相变热或、混合热反应热 ΔH 表示成 T 的函数，这就要利用 Kirchhoff 公式。

例 3-15　已知 $H_2O(l)$ 和 $H_2O(g)$ 的等压热容分别为 75.30J·K^{-1}·mol^{-1} 和 33.58J·K^{-1}·mol^{-1}，在 373.15K，101325Pa 时水的汽化热为 40.6kJ·mol^{-1}，试求在 298.15K，101325Pa 下 1mol $H_2O(l)$ 汽化过程的 ΔG。

解：设 T_1＝373.15K，T_2＝298.15K，则在 T_1 和 101325Pa 下水的汽化过程为等温等压可逆相变，所以 $\Delta G_1=0$，据 Gibbs-Helmholtz 公式：

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2}\mathrm{d}T$$

$$\Delta G_2 = -T_2\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2}\mathrm{d}T$$

由 Kirchhoff 公式知，任意温度下水汽化过程的 ΔH 与温度的关系为

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H(373.15\mathrm{K}) + \int_{373.15\mathrm{K}}^{T} \Delta C_p \mathrm{d}T \\ &= 40.6\mathrm{kJ} + \int_{373.15\mathrm{K}}^{T} (33.58-75.30)\times 10^{-3}(\mathrm{kJ}\cdot\mathrm{K}^{-1})\mathrm{d}T \\ &= (56.17 - 41.72\times 10^{-3}T/\mathrm{K})\mathrm{kJ}\end{aligned}$$

将此关系代入前式得

$$\begin{aligned}\Delta G_2 &= -T_2\int_{T_1}^{T_2} \frac{56.17-41.72\times 10^{-3}T}{T^2}\mathrm{d}T \\ &= -T_2\left[56.17\times\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) - 41.72\times 10^{-3}\ln\frac{T_2}{T_1}\right] \\ &= -298.15\times\left[56.17\times\left(\frac{1}{373.15}-\frac{1}{298.15}\right) - 41.72\times 10^{-3}\times\ln\frac{298.15}{373.15}\right]\mathrm{kJ} \\ &= 8.5\mathrm{kJ}\end{aligned}$$

由此可知，298.15K，101325Pa 下 $H_2O(l)$ 的汽化过程是 Gibbs 函数增加的过程，所以是不自发过程。

习题

3-1　已知 1g 汽油的燃烧焓为 46860.8J，若用汽油作为蒸汽机的燃料，蒸汽机的高温热源的温度为 378K，冷凝器为 303K，试计算此蒸汽机的最大效率为多大？1g 汽油燃烧时所能做的功是多少？

3-2　使 1kg 273K 的水在致冷机中变成冰。已知室温 298K，冰的熔化热为 $6000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，试计算：

（1）至少需做多少功；

（2）致冷机对环境放多少热？

3-3　1mol 理想气体从 (T_1, V_1) 变到 (T_2, V_2)，分别经由两种不同途径：途径Ⅰ，等温可逆膨胀到 (T_1, V_2)，然后等容可逆加热到 (T_2, V_2)；途径Ⅱ，等容可逆加热到 (T_2, V_1)，然后等温可逆膨胀到 (T_2, V_2)。

（1）在 p-V 图上作出过程的示意图；

（2）求两种不同途径的 Q；

（3）求两种不同途径的 ΔS。

3-4　试以 T 为纵坐标，S 为横坐标，画出任意气体卡诺循环的 T-S 图，并证明曲线所围的面积就是系统所吸的热和所做的功。

3-5　使 10A 的电流通过 20Ω 的电阻 1s，同时在电阻周围有大量的 283.2K 的恒温水流过，试分别计算电阻和水的熵变。

3-6　（1）1mol 理想气体经绝热膨胀从 V_1 到 V_2 不做功，这时气体的温度如何？计算气体的 ΔS 和环境的 ΔS。

（2）假设膨胀是在等温可逆情况下进行的，那么气体的 ΔS 和环境的 ΔS 又是多少？

3-7　已知 CO_2(g)的热容为：$C_{p,\text{m}}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})=43.26+1.146\times10^{-2}\,T/\text{K}-8.180\times10^{-6}(T/\text{K})^2$，试计算在 101325Pa 下把 1mol CO_2(g)从 273K 加热到 1173K 时的 ΔS。

3-8　1mol 水在 100℃ 和 101325Pa 下，向真空蒸发成 100℃，101325Pa 的水蒸气，试计算此过程的 ΔS，$\Delta S_{环}$ 和 $\Delta S_{总}$，并判断此过程是否为自发过程（已知 25℃，101325Pa 下水蒸气冷凝成水时放热 $44\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，其他数据自行查阅。）

3-9　298.2K 时 Br_2(l)的蒸气压为 28398Pa，蒸发热为 $32154\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，假设 $S_\text{m}^\ominus(Br_2, \text{g}, 298.2\text{K})=247.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，试求 298.2K，101325Pa 下 Br_2(l)的摩尔熵。

3-10　化学反应 $\text{A(g)}+2\text{B(g)}\longrightarrow 2\text{C(g)}$ 在 298K，101325Pa 下进行，放热 $40000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，若使反应通过可逆电池来完成，则吸热 $4000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。

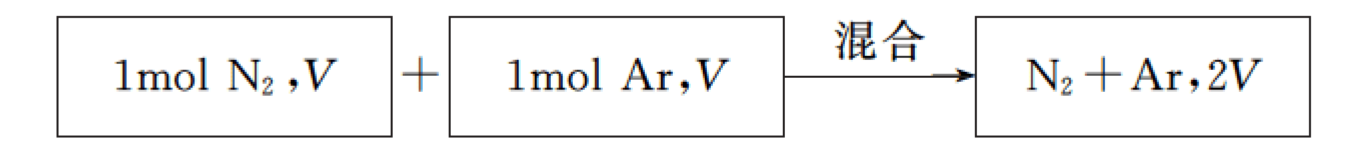
（1）计算该反应的 $\Delta_\text{r}S_\text{m}$；

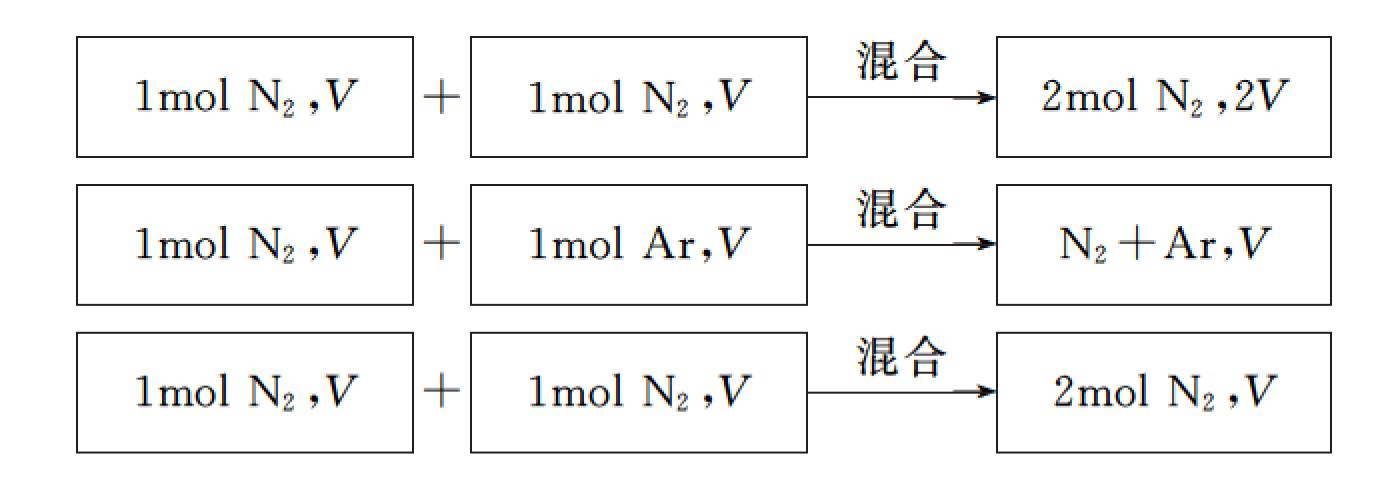
（2）以上两种情况下的 $\Delta S_{总}=\Delta S+\Delta S_{环}$ 分别为多少？

（3）计算系统可能做的最大电功；

（4）在 298K，101325Pa 下，此化学反应最多能做多少功？

3-11　试计算下列各等温过程的 ΔS：





3-12 在 298.2K 的等温情况下,两个瓶子中间有一旋塞连通,开始时,一方为 0.2mol O_2,压力为 20265Pa,另一方为 0.8mol N_2,压力 81060Pa,打开旋塞后,两种气体相互混合,计算:

(1) 终了时瓶中的压力;

(2) 混合过程中的 Q,W,ΔU,ΔS,ΔG;

(3) 假设等温下使混合气体可逆地回到原状,计算过程的 Q 和 W。

3-13 根据手册中的 $S_m^\ominus$ 数据,计算下列反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$(298.2K)各为多少?

(1) $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)$

(2) $H_2(g)+Cl_2(g)=2HCl(g)$

(3) $CH_4(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=CH_3OH(l)$

3-14 求下列各过程的 ΔA 和 ΔG(设为 1mol C_6H_6)

(1) $C_6H_6(l, 101325Pa) \longrightarrow C_6H_6(g, 101325Pa)$;

(2) $C_6H_6(l, 101325Pa) \longrightarrow C_6H_6(g, 91193Pa)$;

(3) $C_6H_6(l, 101325Pa) \longrightarrow C_6H_6(g, 111458Pa)$。

以上相变温度均为 80.1℃(即苯的沸点)。根据计算结果能否判断变化的方向?

3-15 某气体的状态方程为 $pV_m=RT+ap$(式中 a 为常数)。在温度 T 恒定的情况下 1mol 该气体由 V_1 可逆膨胀到 V_2,试求此过程的 W,Q,ΔH,ΔS 和 ΔG。

3-16 298.2K,101325Pa 下,C(金刚石)和 C(石墨)的 $S_m^\ominus$ 分别为 2.45J·K^{-1}·mol^{-1} 和 5.71J·K^{-1}·mol^{-1},燃烧焓分别为$-$395.40kJ·mol^{-1}和$-$393.51kJ·mol^{-1},密度分别为 3513kg·m^{-3}和 2260kg·m^{-3},问:

(1) 在 298.2K,101325Pa 下,变化 C(石墨)$\longrightarrow$C(金刚石)的 ΔG_m 为多大?

(2) 在上述温度和压力下哪一种晶形稳定?

(3) 加大压力能否使稳定的晶体变成不稳定的晶体?为什么?如有可能,请说明需要加多大压力。

3-17 用热力学原理论证,在 373K,压力大于 101325Pa 时。只有水蒸气凝结成水才是自发过程。

3-18 空气和甲醇蒸气通过 Ag 催化剂可以得到甲醛,在反应过程中 Ag 失去光泽,并且有些碎裂。试从热力学证明:使 Ag 失去光泽的现象并不是由于银和空气中的氧发生反应所造成的。(假设反应温度为 1000K,近似认为反应的 $\Delta_r C_{p,m}=0$)。

3-19 考虑以下几个公式:

① $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$　　　② $\int_1^2 \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T = \Delta S$

③ $Q=\Delta H$　　　　　　④ $\Delta H/T=\Delta S$

请指明，对下列每一个过程，上述公式中哪几个可直接使用。

(1) H_2O(l,25℃,101325Pa)$\xrightarrow{等压}$$H_2O$(l,100℃,101325Pa)

(2) H_2O(l,100℃,101325Pa)$\xrightarrow{平衡}$$H_2O$(g,100℃,101325Pa)

(3) H_2O(l,−10℃,101325Pa)$\xrightarrow{经过任意中间步骤}$$H_2O$(s,−10℃,101325Pa)

(4) 理想气体(25℃,1013250Pa)$\xrightarrow{W=0}$理想气体(25℃,101325Pa)

(5) 理想气体(25℃,10132500Pa)$\xrightarrow{绝热可逆}$理想气体(1013250Pa)

(6) 等温等压下一般化学反应 $Zn+Cu^{2+}\longrightarrow Zn^{2+}+Cu$

(7) 等温等压下可逆电池反应 $Zn+Cu^{2+}\longrightarrow Zn^{2+}+Cu$

3-20　用热力学第二定律证明，当浓度不同的溶液共处时，自动扩散的过程是不可逆过程。

3-21　请根据熵增加原理论证一个封闭系统由初态 A 到达同温的末态 B，在等温过程中，可逆过程吸热最多，做功最大；且在该系统中所有等温可逆过程所吸的热及做的功都相等。

3-22　设 O_2 为理想气体。求下列各过程中 1mol O_2 的 ΔS：

(1) 等温自由膨胀 $V\longrightarrow 2V$；

(2) 等温可逆膨胀 $V\longrightarrow 2V$；

(3) 绝热自由膨胀 $V\longrightarrow 2V$；

(4) 绝热可逆膨胀 $V\longrightarrow 2V$。

3-23　1mol 单原子理想气体，经由三种不同的可逆途径(如图 3-23 所示)。从同样的始态 $T_1=298$K，$p_1=506.625$kPa 到达同样的终态 $T_2=298$K，$p_2=101.325$kPa。此三种途径分别为：①绝热过程 a+等压过程 a′；②等温过程 b；③等压过程 c+等容过程 c′。分别求过程 a,a′,b,c,c′的 Q 和 ΔS。三种不同途径的 Q 是否相同？ΔS 呢？

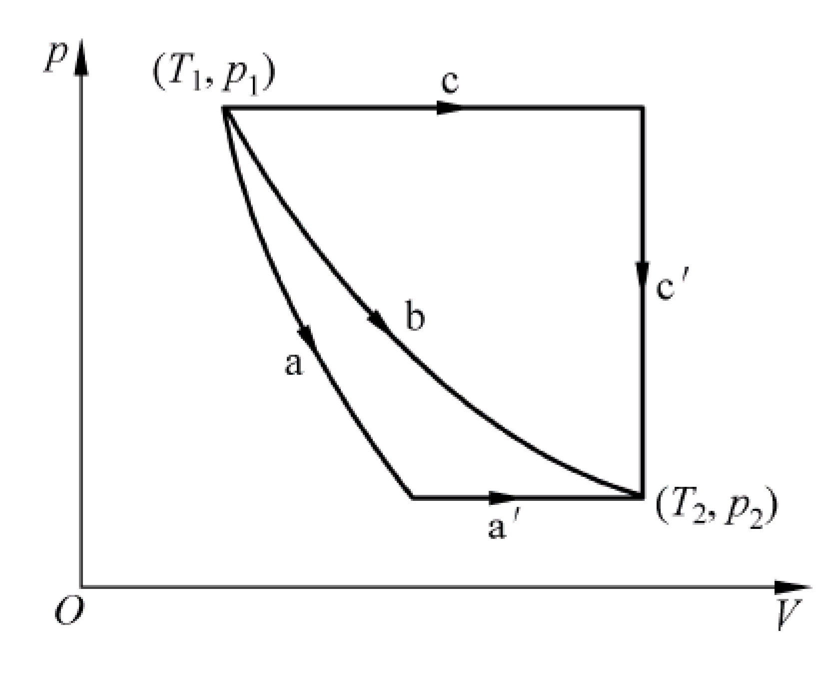


图 3-23　3-23 题图示

3-24　固态苯在 −5℃时蒸气压为 2280Pa。1mol 过冷 C_6H_6(l,−5℃,101325Pa)凝固时的熵变为 $\Delta S=-35.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$\Delta S_{环}=36.8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，求 −5℃时过冷苯的蒸汽压。

3-25　一个两端封闭的绝热隔离圆筒，中间有一无摩擦能导热之活塞将圆筒分成两部分。活塞开始固定在中心，在一边 N_2(g)为 1dm³，温度为 300K，压力为 202650Pa；在另一边，N_2(g)体积也为 1dm³，温度为 500K，压力为 101325Pa，活塞自由运动到平衡，求此过程的 ΔS。

3-26　如果某反应在 T_1 到 T_2 之间 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是一定值，试证明此反应在相同温度区间内 $\Delta_r S_m^\ominus$ 也是定值。

3-27　A 和 B 为两个固体热源，温度分别为 $T_A=400$K，$T_B=300$K；热容分别为 $C_A=25\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$C_B=30\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$。由于固体的热膨胀系数很小，所以当温度改变不很大时可以忽

略体积变化,今将 A 和 B 同放于一个绝热容器中。

(1) 让 A 和 B 相接触,不可逆传热至等温后,终态温度为 T_2,试计算 T_2;

(2) 试计算,A 和 B 在温度变为相等的可逆过程中,最多能做多少功。

3-28　一个 400K 的巨大恒温槽由于绝热不良向 300K 的空气散热 1200J,此过程的 ΔS 及热温商各等于多少? 判别此过程是否为可逆过程。

3-29　1mol $H_2O(l)$始态为 373K,101325Pa,在 50662.5Pa 的恒外压下蒸发成 423K,50662.5Pa 的水蒸气。已知 373K,101325Pa 下水的汽化热为 $a\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$,水蒸气的等压摩尔热容为 $b\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$,设水蒸气为理想气体,求此过程的 Q,W,ΔU,ΔH 和 ΔS。

3-30　一定量的理想气体在 300K 下由状态 1 变化到状态 2。此过程 $Q=1000\mathrm{J}$,$\Delta S=10\mathrm{J \cdot K^{-1}}$:

(1) 判断此过程是否可逆,并说明理由;

(2) 如果使系统在 300K 下复原,环境最少需做多少功?

3-31　已知在一个绝热容器中盛 $H_2(g)$和 $Ar(g)$,中间有一绝热壁隔开,其状态如图 3-24。现将此绝热壁换成一个可导热的并可自由移动的活塞,待系统达平衡后,求此过程的 ΔH 和 ΔS。

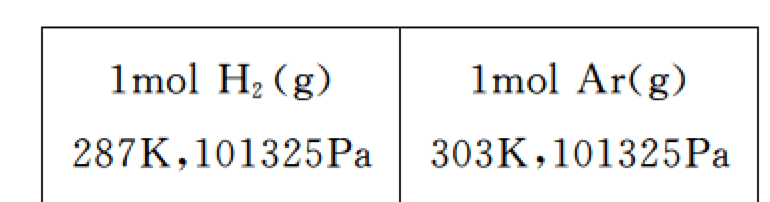


图 3-24　3-31 题图示

3-32　图 3-25 中 A 为一个带有无摩擦无重量绝热活塞的容器。里面装有 373K 的水和水蒸气,活塞上的压力为 101325Pa。B 为一个容积为 0.030m³ 的密闭容器,里面盛有 573K,1013250Pa 的氨气。现将两容器接触,则在两容器之间有热传导进行,直达平衡。假设此过程中除了两容器间的热传导外,没有其他的热损失,且达平衡时 A 中仍有液态水存在,求此过程两容器总的 ΔU,ΔH,ΔS。已知水在 373K 时的汽化热为 $40.6\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$,$C_{p,\mathrm{m}}(NH_3)=35.71\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$,$C_{p,\mathrm{m}}(H_2O,l)=75.3\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$,$C_{p,\mathrm{m}}(H_2O,g)=33.6\mathrm{J \cdot K^{-1}, mol^{-1}}$,$NH_3(g)$和 $H_2O(g)$均为理想气体。

3-33　在一绝热圆筒中,有一块固定的绝热挡板,紧贴挡板有一个理想的绝热活塞(即无摩擦无重量),活塞上面为 101325Pa 的大气。筒内装有 1mol He(理想气体),状态如图 3-26,若将挡板穿一小孔,则部分气体由小孔流出使活塞上移,最后活塞达到一个新的平衡位置。

(1) 此过程是否为可逆过程(说明理由)?

(2) 以气体为系统,求此过程的 ΔU,ΔH 和 ΔS。

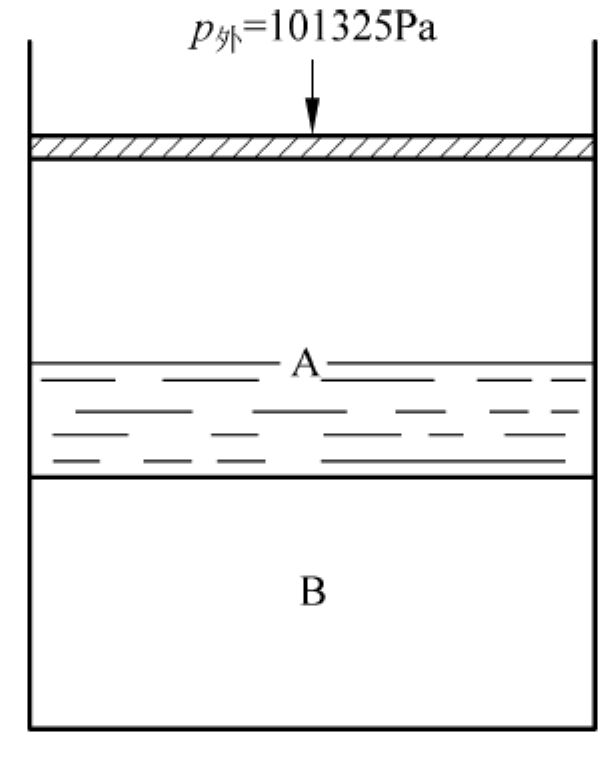


图 3-25　3-32 题图示

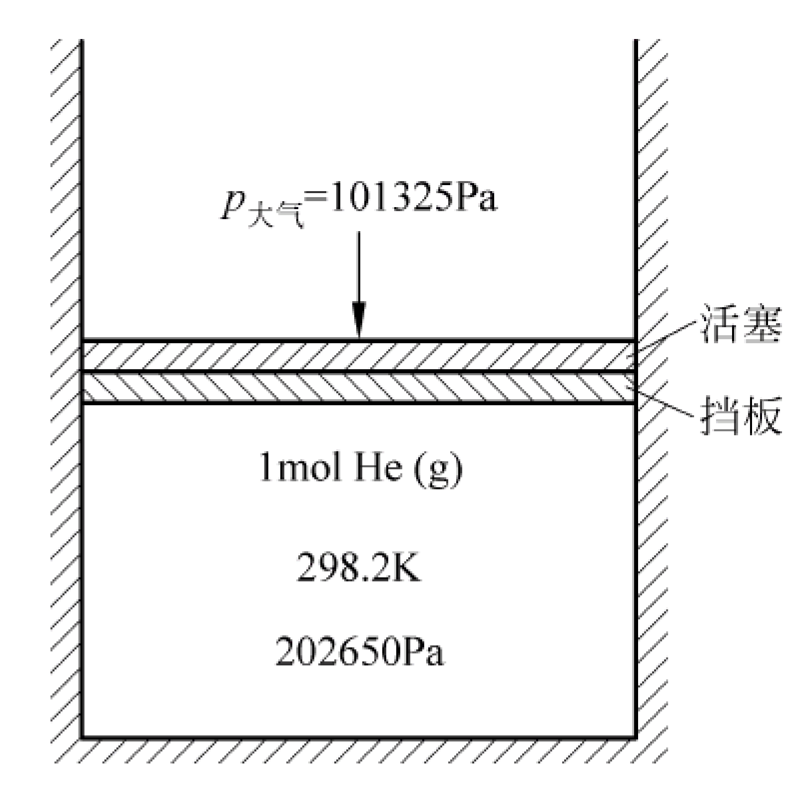


图 3-26　3-33 题图示

3-34 已知水和冰的 $C_{p,m}$ 分别为 $75.3J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 和 $37.7J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，273.2K 时冰的熔化热为 $6kJ \cdot mol^{-1}$，试计算 263.2K，101325Pa 时水与冰的饱和蒸气压之比。

3-35 将一个装有 0.01mol 乙醚的微小玻璃泡放入一个充有 35℃，1013250Pa 的 $N_2(g)$ 容积为 $10dm^3$ 的绝热容器中。现将玻璃泡打碎，乙醚便全部汽化为气体。若所有气体均为理想气体，试求：

(1) 最终达到的平衡温度；

(2) 以整个容器为系统，求此过程的 ΔS 和 ΔH。已知乙醚的正常沸点为 35℃，乙醚在 35℃时的汽化热为 $25.1kJ \cdot mol^{-1}$，液态乙醚和气态乙醚的等压摩尔热容分别为 $172J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 和 $108J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$N_2(g)$ 的等压摩尔热容为 $29.1J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

3-36 若上题中的容器是可导热的，且上述过程为等温过程，求此过程的 Q，ΔU，ΔH，ΔS 和 ΔG。

3-37 请证明理想气体的等温等容混合定理：A 气体(T,V,p_A)与 B 气体(T,V,p_B)混合成状态为(T,V,p)的混合气体，则 $\Delta_{mix}U=0$，$\Delta_{mix}H=0$，$\Delta_{mix}S=0$，$\Delta_{mix}G=0$。

3-38 合成氨反应 N_2(g，298K，101325Pa)＋$3H_2$(g，298K，101325Pa)$\longrightarrow$$2NH_3$(g，298K，101325Pa)的 $\Delta_r H_m=-92.38kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r G_m=-33.26kJ \cdot mol^{-1}$，设 $\Delta_r C_{p,m}=0$。试计算在 101325Pa 下，500K 和 1000K 时的 $\Delta_r G_m$。由此说明，该反应在常温常压下能否自发进行？随着温度升高，对合成氨是否有利？

3-39 灰锡和白锡在 292K，101325Pa 下达到平衡。在比此温度低得多的温度下，白锡能以亚稳态存在。在 80～300K，$C_{p,m}(白\ Sn)-C_{p,m}(灰\ Sn)=[2.05+13.60\times10^{-8}(300-T/K)^3]J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。已知在 273K 下，过程 Sn(灰)$\longrightarrow$Sn(白)的 $\Delta H_m=2226J \cdot mol^{-1}$，试根据这些数据，在 80～300K 区间把 ΔH_m 和 ΔG_m 表示成 T 的函数。

3-40 请证明：

(1) $C_p-C_V=T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

(2) $C_p-C_V=-T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T$

第 4 章　统计热力学基础及熵的统计意义

4.1　概论

4.1.1　什么是统计热力学

统计力学是统计物理学的一个分支,它用统计平均的方法研究大量微观粒子的力学行为,例如气体的温度和压力就是大量气体分子平动运动性质的统计平均值的宏观表现。将统计力学应用于研究热力学系统的宏观性质及其规律,就叫做统计热力学。

热力学根据人类实践经验归纳得到的三个定律给出了系统宏观性质的经验性描述,它不管物质的微观结构。热力学结论的正确性不受人们对物质结构认识深度的影响,但是,任何物质的宏观性质都是微观粒子运动的客观反映。人们不会满足于热力学对于系统的经验性描述,希望从物质的微观结构出发来了解其宏观性质,这正是统计热力学的任务。

尽管热力学理论有高度的可靠性与普遍性,但由于它不考虑物质的微观结构,所以对于特定物质不能给出具体性质,而需要由实验测得必要的数据。例如气体的热容在热力学中必须由实验数据确定。统计热力学从物质微观结构出发来研究系统的热力学性质,正好弥补了热力学的这个缺点。统计热力学的研究对象与热力学一样,都是大量分子的集合体,但是它们的研究方法不同,统计热力学是微观的理论,而热力学是宏观的理论。

量子力学是专门研究微观粒子力学性质的学科,它研究的是单个粒子的运动细节,属纯粹的微观科学。根据统计热力学,大量微观粒子的集合体表现出了单个粒子所没有的新的性质——系统的统计平均性质。根据微观粒子的运动规律,应用统计的方法,统计热力学为系统的平衡态揭示了一系列具有普遍意义的统计规律和原理,其中包括了热力学的三个定律。由此可见,统计热力学比热力学在理论上属于更高一个层次的科学抽象。如图 4-1 所示,统计热力学是宏观世界(热力学)与微观世界(量子力学)之间的桥梁。

图 4-1　热力学、统计热力学、量子力学的关系

统计方法有许多种。从历史上看,最早使用的是经典的统计方法。1900 年 Planck 提出了量子论,引入了能量量子化的概念,发展成为初期的量子统计。在这一时期,Boltzmann 有很多贡献。1924 年以后,产生了量子力学,在统计力学中不但力学基础要改变,而且所用的统计方法也需要改变,于是 Bose-Einstein 统计和 Fermi-Dirac 统计应运而生。这两种统计均可近似为 Boltzmann 统计,所以本书只介绍 Boltzmann 统计。

本章仅粗浅地介绍统计热力学的最初步的知识,远不是这门学科的全部内容,目的在于帮助读者把前面化学热力学中某些基本内容的理解从微观角度提高一步。

4.1.2　统计系统的分类

热力学是按照系统与环境相互关系的不同对系统进行分类的。这种分类方法对统计热

力学是不适宜的,因为要由物质的微观结构来研究宏观性质就必须将宏观系统看做一个力学的粒子系统。这里的粒子是指分子、原子、离子等。

按照粒子间相互作用的有无,系统可分为两大类:独立子系和非独立子系。后者也称相依子系。独立子系是指系统中的粒子间相互作用微弱到可以忽略不计,例如理想气体,其中的分子是一个个独立的个体。独立子系的总能量 U 是各粒子能量之和,即

$$U = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \tag{4-1}$$

N 为系统中的粒子数目,ε_i 是第 i 个粒子的能量。当有外场(如重力场、电磁场)时,还应加上每一个粒子的外场势能;若粒子间存在不可忽略的相互作用,例如实际气体、液体等,称为相依子系,系统的总能量为

$$U = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i + U_{\mathrm{p}} \tag{4-2}$$

其中 U_{p} 代表系统中粒子间相互作用的总势能,它与所有粒子的位置坐标有关。

统计系统还有另外一种分类方法,按照粒子的可分辨性分类。如果 N 个同类粒子彼此可以分辨,称为可别粒子系统。此处"可别"的意思并非指 N 个粒子本身互不相同,而是指对它们可以按照位置进行编号加以区别。例如晶体中的 N 个原子在固定位置上振动,可按位置对它们进行编号,所以晶体是可别粒子系统。这类系统中的粒子是定域化的,所以又称定域子系。如果 N 个粒子处于混合运动之中,例如气体、液体中的分子,无法对它们进行位置编号加以区别,则称等同粒子系统,也称离域子系。

本章只讨论独立子系统的初步知识。

*4.1.3　数学知识

统计热力学用到的数学知识比热力学多一些,本书没有必要全面介绍这方面的内容。为了减少下面学习上的障碍,把少部分数学公式罗列出来,便于读者使用。关于这些公式的推导及解释可参阅有关的数学书籍。

1. 排列与组合

(1) N 个不同的物体进行全排列,排列方式的总数为

$$\mathrm{A}_N^N = N! \tag{4-3}$$

(2) 从 N 个不同的物体中取出 r 个进行排列,则排列的方式数为

$$\mathrm{A}_N^r = \frac{N!}{(N-r)!} \tag{4-4}$$

(3) N 个物体,其中有 S 个相同,另外 t 个相同,其余的各不相同,则这 N 个物体的全排列方式数为

$$\frac{N!}{S! \cdot t!} \tag{4-5}$$

(4) 将 N 个相同的物体放入 M 个不同的容器中(每个容器的容量不限),则放置的方式数为

$$\frac{(N+M-1)!}{N!\cdot(M-1)!} \tag{4-6}$$

(5) 将 N 个不同的物体放入 M 个不同的容器中(每个容器的容量不限),则放置的方式数为

$$M^N \tag{4-7}$$

(6) 将 N 个不同的物体分成 k 份,使各份的物体数分别为 $n_1, n_2, n_3, \cdots, n_k$,则组合的方式数为

$$\frac{N!}{n_1!\cdot n_2!\cdot n_3!\cdot\cdots\cdot n_k!} \tag{4-8}$$

2. Stirling 公式

当 N 值很大很大时:

$$\ln N! = N\ln N - N \tag{4-9}$$

4.2　分子的运动形式和能级公式

4.2.1　分子的运动形式

分子的运动有平动、转动、振动、电子运动和核运动五种形式。平动是分子质量中心在空间的位移运动;转动是由作用于质量中心上净的角动量产生的转动运动;振动是分子中原子相对位置的摆动运动;电子运动是电子绕原子核的运动;核运动包括核自旋等。通常把平动叫做分子的外部运动,其他几种运动形式叫做分子的内部运动。

单原子分子没有转动和振动;固体中的粒子没有平动,主要是振动、电子运动和核运动;而液体与固体相比,又增加了转动;气体又比液体增加了平动。

严格说,分子的五种运动是相关的,但为了简单起见,我们将这些运动看做是相互独立的。在独立子系中,每个分子的能量等于上述各种运动的能量之和,若以 $\varepsilon_t, \varepsilon_r, \varepsilon_v, \varepsilon_e$ 和 ε_n 分别代表分子的平动能、转动能、振动能、电子运动能和核运动能,则

$$U = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i = \sum_{i=1}^{N}(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n)_i$$

根据量子学说,这些运动的能量都是量子化的,就是说能量是不连续的,好像台阶一样,称为能级。下面分别介绍各种运动的能级公式,即能量公式。

4.2.2　平动能级

平动是分子在空间的运动,可以分解为三个坐标分量,只要知道了一个分量上的能量公式,便可照此求得其他分量上的能量。

1. 一维平动粒子

设一个质量为 m 的粒子在 x 方向上,长度为 a 的范围内做一维平动运动。在量子力学中,通过解该运动的波动方程,得到如下结果:

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8ma^2} \cdot n_x^2 \tag{4-10}$$

其中 h 为 Planck 常数，其值为 $6.6262 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$。$n_x$ 称做平动量子数，其值只能取 1，2，3，…正整数。不同的 n_x 值，对应着不同的平动能。可见一维平动粒子的能量只能取这些不连续的值，即平动能是量子化的。$n_x=1$ 的能级是最小的能级，称基态能级。

2. 三维平动粒子

如果粒子在一个长、宽、高分别为 a,b,c 的方形箱子中平动，据式(4-10)其平动能应为

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{4-11}$$

其中 n_x,n_y,n_z 分别代表在 x,y,z 三个坐标方向的平动量子数，它们均可取任意正整数。

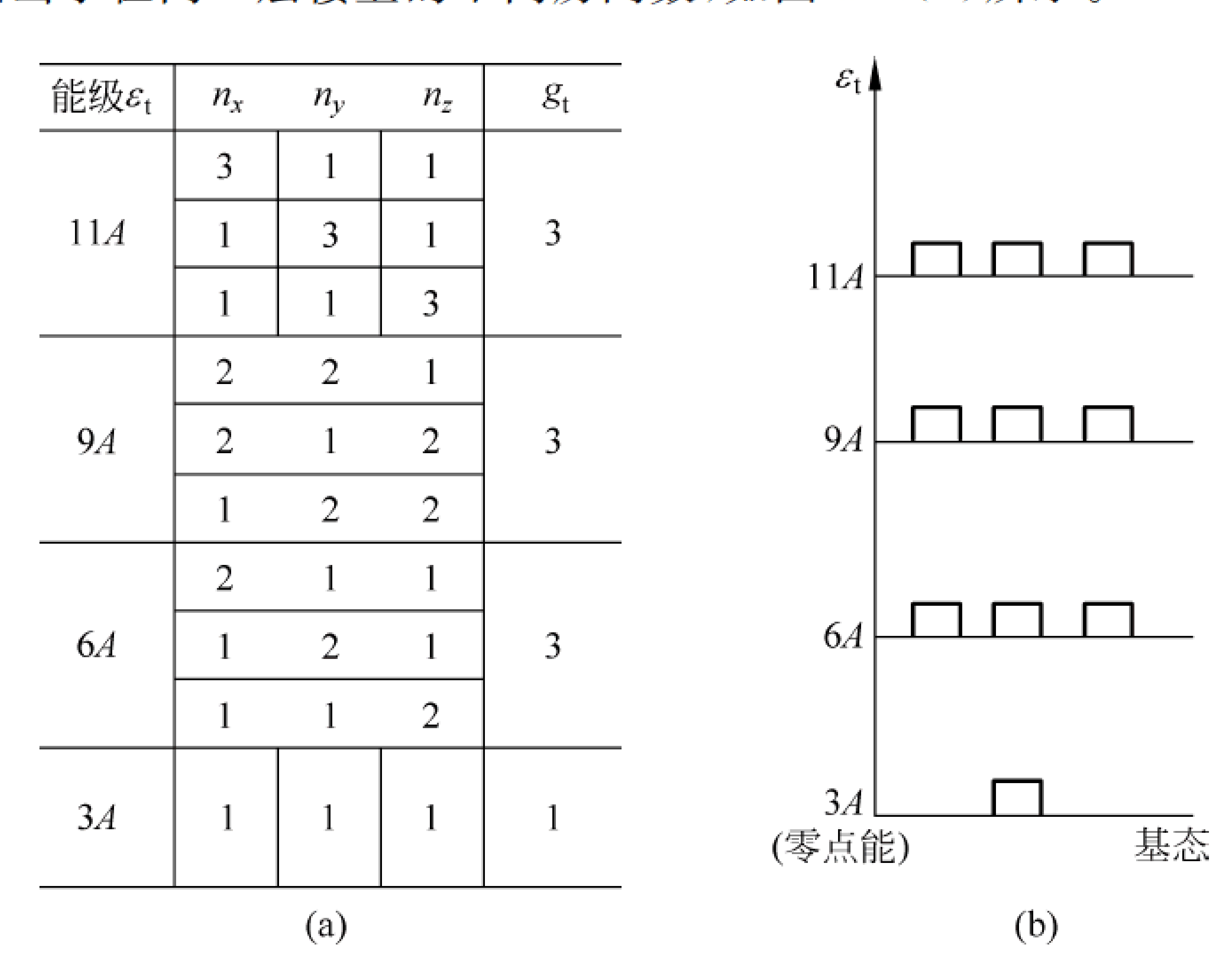
如果粒子的运动空间是一个体积为 V 的正方体，$a=b=c$，则式(4-11)变为

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{4-12}$$

此式就是粒子平动的能级公式，其中 V 是系统的体积。

平动能的最初几个能级情况如图 4-2(a)所示，为书写方便，令 $A=h^2/(8mV^{2/3})$。可以看出，基态时 $\varepsilon_t=3A$，即 $n_x=n_y=n_z=1$ 与之对应；在高一级 $\varepsilon_t=6A$，包括三种不同的情况：$n_x=2,n_y=1,n_z=1$ 和 $n_x=1,n_y=2,n_z=1$ 及 $n_x=1,n_y=1,n_z=2$。这三种不同的平动状态下，分子的能量均为 $6A$，我们说，$6A$ 这个能级是简并的，其简并度用 g_t 表示，其中下标 t 代表"平动"，即 $g_t=3$。其意思是：该能级包括三种不同的量子态。基态能级只包括一种量子态，所以其简并度为 1，称这个能级是非简并的。同样 $9A$ 和 $11A$ 两个能级的简并度等于 3。简并度的意义相当于在同一层楼上的不同房间数，如图 4-2(b)所示。



能级ε_t	n_x	n_y	n_z	g_t
11A	3	1	1	3
	1	3	1	
	1	1	3	
9A	2	2	1	3
	2	1	2	
	1	2	2	
6A	2	1	1	3
	1	2	1	
	1	1	2	
3A	1	1	1	1

图 4-2　平动能的最初几个能级

各能级上的能量值总是相对的,只有指定了基态的能值才能确定其他任意能级的能值。基态的能量也称零点能,分子不可能具有比零点能还少的能量。显然,若零点能的值改变,则其他所有能级的能量标度都将改变。

相邻两个能级的能量差 $\Delta\varepsilon_t$ 叫能级间隔。由上面的分析可知,平动能级间隔并不相等。例如 $6A$ 能级与基态能级相差 $3A$,而 $11A$ 与 $9A$ 相差 $2A$。为使读者有量的印象,通过以下例题粗略估算一下通常情况下平动的能级间隔。

例 4-1　300K 时 N_2 在边长为 10cm 的立方容器中运动,试估计平动能级间隔的量级。

解:据式(4-12):

$$\Delta\varepsilon_t \approx \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$$

$$m = \frac{14.00 \times 2 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}}\mathrm{kg} \approx 5 \times 10^{-26}\mathrm{kg}$$

$$V = 10^{-3}\mathrm{m}^3$$

所以

$$\Delta\varepsilon_t \approx \frac{(6.6262 \times 10^{-34})^2}{8 \times 5 \times 10^{-26} \times (10^{-3})^{2/3}}\mathrm{J} = 10^{-40}\mathrm{J}$$

统计力学中常以 kT 作能量单位,其中 k 是 Boltzrnann(玻耳兹曼)常数,其值为 $1.3806\times 10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$,$T$ 代表系统的温度,于是

$$kT = 1.3806 \times 10^{-23} \times 300\mathrm{J} \approx 10^{-21}\mathrm{J}$$

所以

$$\Delta\varepsilon_t \approx 10^{-19}kT$$

由此可见,平动的能级间隔十分微小,即平动的能级稠密,分子只需获得极少的能量就会向较高的能级跃迁,因此平动能量可近似当做连续的。

由能级公式可以看出,平动能与体积有关,当体积增大时,能级上的能量值及能级间隔都会变小,这是平动能级的特点。

4.2.3　双原子分子的转动能级

设构成分子的两个原子质量分别 m_1 和 m_2,若原子间距离 r 不变,则两原子组成刚性转子,转子的约化质量

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

转惯量 $I=\mu r^2$。由量子力学导出其转动能为

$$\varepsilon_r = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I} \tag{4-13}$$

此式即称转动能级公式,其中 j 叫转动量子数,j 取值为 0,1,2,3,…整数。不同的 j 值,对应着不同的转动能级。例如 $j=0$ 时 $\varepsilon_r=0$,即基态的转动能为 0。

除基态外,各转动能级都是简并的。对于同一个转动能值,转动角动量在空间可用

$(2j+1)$个取向方位，因此各转动能级的简并度服从

$$g_r = 2j + 1 \tag{4-14}$$

例如，最初几个能级：$j=0, g_r=1$；$j=1, g_r=3$；$j=2, g_r=5$；$j=3, g_r=7$ 等。

下面以 N_2 为例说明转动的能级间隔。

例 4-2　已知 N_2 分子中两原子间的距离为 1.093×10^{-10} m，试估算其转动能级间隔 $\Delta\varepsilon_t$ 的数量级。

解：约化质量为 N 原子质量的 1/2：

$$\mu = \frac{m}{2} = \frac{14.00\times10^{-3}/(6.023\times10^{23})}{2}\text{kg}$$

$$= 1.162\times10^{-26}\text{kg}$$

$$I = \mu r^2 = 1.162\times10^{-26}\times(1.093\times10^{-10})^2\,\text{kg}\cdot\text{m}^2$$

$$= 1.388\times10^{-46}\,\text{kg}\cdot\text{m}^2$$

$$\Delta\varepsilon_r \approx \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

$$= \frac{6.6262^2\times10^{-68}}{8\times3.142^2\times1.388\times10^{-46}}\text{J} \approx 10^{-23}\text{J}$$

在室温下，

$$\Delta\varepsilon_r \approx 10^{-2}kT$$

与例 4-1 的计算结果 $\Delta\varepsilon_t=10^{-19}kT$ 相比，可以看出 $\Delta\varepsilon_r$ 比 $\Delta\varepsilon_t$ 大得多。因此相对于平动来说，N_2 分子的转动须获得较多的能量才能跃迁到更高能级上去。

4.2.4　振动能级

也从双原子分子的简单情况出发，假如分子中只有沿化学键方向的振动，则可视为球和弹簧体系的简谐振动。原子在其平衡位置附近摆动时受力 f 与它离开平衡位置的距离 x 成正比，即 $f=Kx$，K 叫弹力常数。经典力学指出，简谐振动的频率 ν 与弹力常数 K 有如下关系：

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

μ 为谐振子的约化质量。量子力学给出了振动的能级公式为

$$\varepsilon_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu \tag{4-15}$$

v 叫振动量子数，其值可取 0，1，2，…整数。不同的 v 值对应着不同的振动能级。当 $v=0$ 时 $\varepsilon_v=\frac{1}{2}h\nu$，说明在基态时分子仍有振动能。量子力学指出，振动能级是非简并的，即 $g_v=1$。

由振动能级公式可以看出，振动能级是等间隔的，都等于 $h\nu$。例如 N_2 分子，其振动频率 $\nu=7.075\times10^{13}\,\text{s}^{-1}$，于是

$$\Delta\varepsilon_v = 6.6262\times10^{-34}\times7.075\times10^{13}\,\text{J} \approx 10^{-20}\text{J}$$

在常温下 $\Delta\varepsilon_v \approx 10kT$,比转动能级间隔增大了三个量级。

4.2.5　电子运动能级和核运动能级

分子中电子运动能级没有统一公式,必须根据光谱实验结果逐个分子进行分析。多数分子内的电子运动能级间隔相当大,一般 $\Delta\varepsilon_e \approx 10^2 kT$ 或更大些。因此,在常温下电子通常处于基态而不激发。当温度较高时,会出现激发的电子态;另外,也有少数分子,即使在常温下,也有激发态电子。

原子核的能级间隔更大,没有相当大的能量是不可能跃迁的,因此,在一般物理化学过程中,原子核总是处于最低的基态能级而不发生变化,在本书所涉及的范围内没有例外。

在上面的讨论中,我们曾以 N_2 分子为例估算了平动、转动、振动等的能级间隔。这些结果有普遍意义。综上所述,我们可以用图 4-3 的能级示意图把分子各种运动的能量情况表示出来。实际上,分子的运动既处于某种平动状态之中,同时也有急速的转动、振动和电子运动。这些运动都有各自的状态,所以分子的能量应由它在能级图中所处的位置来衡量。以上讨论结果表明,各种运动的能级间隔关系为:$\Delta\varepsilon_n > \Delta\varepsilon_e > \Delta\varepsilon_v > \Delta\varepsilon_r > \Delta\varepsilon_t$。$\Delta\varepsilon_n$ 值太大,$\Delta\varepsilon_t$ 值太小,在图 4-3 中均没有画出。由于 $\Delta\varepsilon_t$ 值极小,平动可作为能量连续变化的经典情况处理;$\Delta\varepsilon_r$ 值虽稍大,但近似作为连续变化处理尚属允许;而振动和电子运动,量子化的限制显著,不可当做连续来处理。

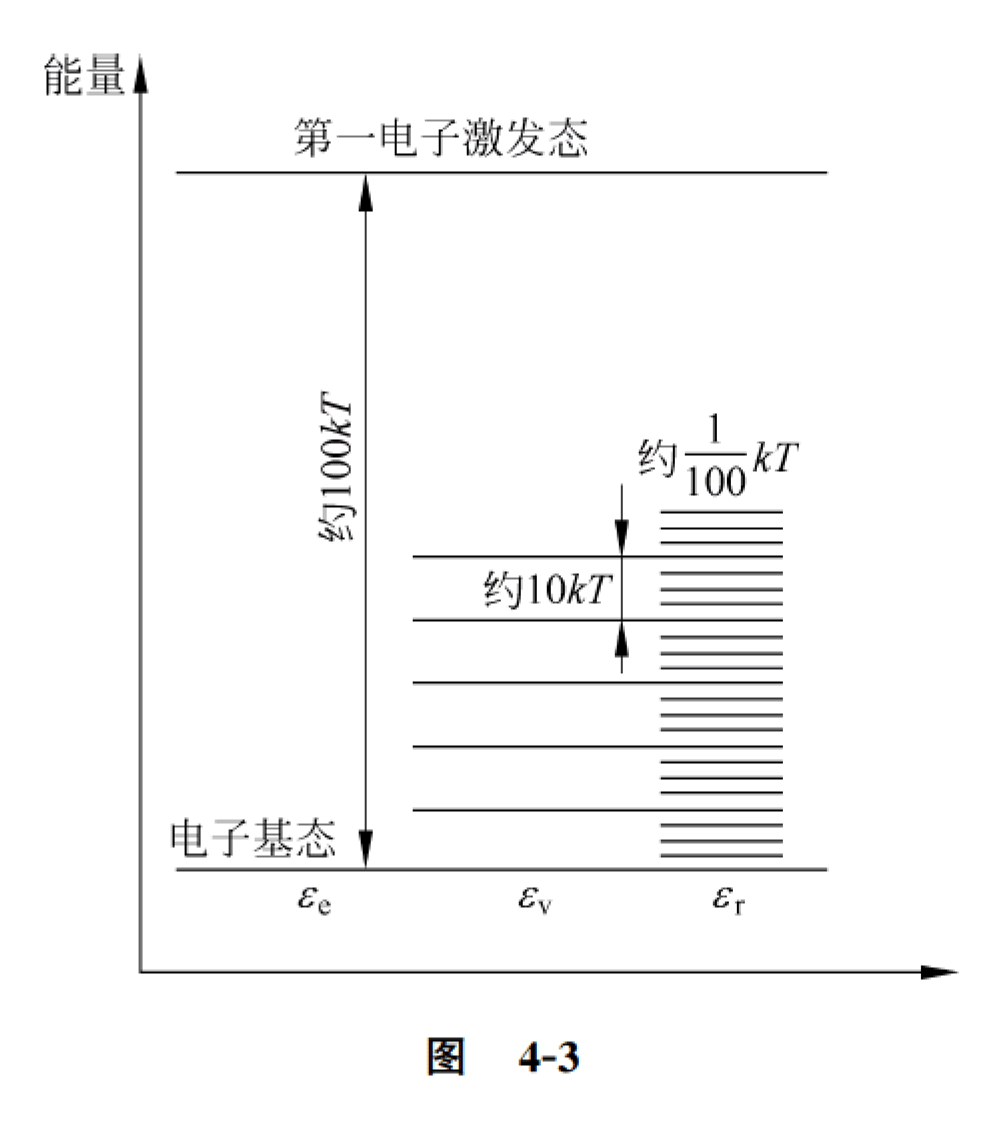


图　4-3

4.3　粒子的能量分布和系统的微观状态数

4.3.1　能量分布

本章讨论的系统都是 U,V,N 确定的系统。尽管系统的总能量 U 是恒定的,但其中的每个具体粒子的运动状态是瞬息万变的,因而粒子的能量是变化的。由于能量的量子化限制,分子只能处在一个个跳跃的能级上。在一个确定的时刻,系统中的每个分子都处在某一个确定的能级上,称为粒子的能量分布。下面介绍几个名词。

(1) 能级分布数

在确定时刻，粒子的能量分布确定，此时各能级上的粒子数目如下：

能级：	ε_0	ε_1	ε_2	ε_3	…
粒子数：	n_0	n_1	n_2	n_3	…

$n_0, n_1, n_2, \cdots$这样一组数叫能级分布数，是指各个能级上粒子的数目。

(2) 分布类型数

一组确定的能级分布数 $n_0, n_1, n_2, \cdots$，就叫做一种分布。U, V, N 确定的宏观系统的平衡状态包括许许多多种不同的分布，称分布类型数，用符号 s 表示。进一步说，一种分布对应着一个确定的宏观状态，一个确定的宏观状态却包括多种分布类型，不论哪一种分布类型，均满足

$$\sum_{\text{能级}} n_i = N$$

$$\sum_{\text{能级}} n_i \varepsilon_i = U$$

“$\sum$”表示按能级加和，即“i”代表第 i 个能级。

(3) 某种分布的微观状态数

宏观系统的平衡状态，在微观上却是瞬息万变的。当系统内每个粒子都能给予确切的描述(即量子态确定)时系统呈现的状态，称为微观状态。只要有一个粒子的量子态发生改变，就构成一种新的微观状态，因此，一种分布类型包括许多种微观状态。我们把能够实现某种分布的所有微观状态的总和叫做这种分布的微观状态数，用符号 t 表示。

(4) 所有分布的微观状态数的总和叫做系统的微观状态数，用符号 Ω 表示。

现在将上面定义的几个名词的意义以及它们的关系总结于图 4-4 中。图中括弧里的数字(如 $n_0^{(1)}, n_1^{(1)}, n_2^{(1)}, n_3^{(1)}, \cdots$)即为该分布的能级分布数；$s$ 为分布类型数；$t_1, t_2, \cdots, t_s$ 分别为分布 1，分布 2，…，分布 s 的微观状态数；$(t_1 + t_2 + \cdots + t_s)$为系统的微观状态数 Ω。由于统计系统中的粒子数 N 值在 10^{20} 以上，所以上面的各个数字都是很大很大的。

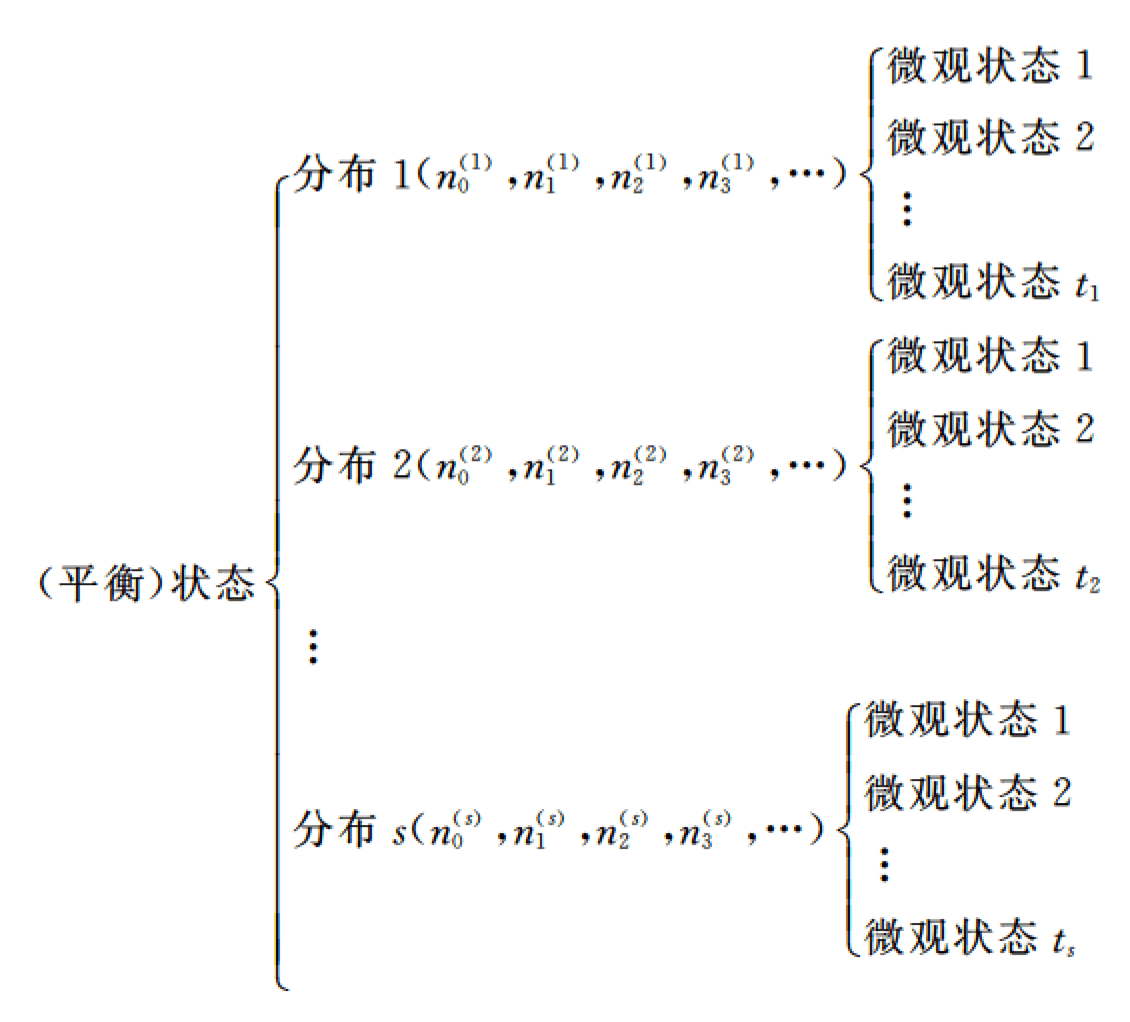


图 4-4　能量分布和微观状态

下面通过一个具体例子,说明这些数字的意义。为了方便,我们不妨做如下假设:①系统总能量为$(9/2)h\nu$;②系统中只有三个一维谐振子,且除振动以外无其他运动。显然是定域子系,三个粒子是可分辨的,分别用a,b,c代表,如表4-1所示,则系统有Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ三种分布类型。分布Ⅰ的能级分布数为$n_0=2,n_3=1$。实现分布Ⅰ有三种方式:a和b在ε_0能级,c在ε_3能级;a和c在ε_0能级,b在ε_3能级;b和c在ε_0能级,a在ε_3能级。因而分布Ⅰ的微观状态数等于3。分布Ⅱ的能级分布数为$n_1=3$,微观状态数等于1。分布Ⅲ的能级分布数为$n_0=1,n_1=1,n_2=1$,微观状态数等于6,所以,系统的微观状态数$\Omega=3+1+6=10$。

表4-1　三个一维谐振子$\left(总能量\frac{9}{2}h\nu\right)$的能量分布

能级	$\varepsilon_0=\frac{1}{2}h\nu$	$\varepsilon_1=\frac{3}{2}h\nu$	$\varepsilon_2=\frac{5}{2}h\nu$	$\varepsilon_3=\frac{7}{2}h\nu$	微观状态数 t
分布Ⅰ	2			1	3
	a　b			c	
	a　c			b	
	b　c			a	
分布Ⅱ		3			1
		a　b　c			
分布Ⅲ	1	1	1		6
	a	b	c		
	a	c	b		
	b	a	c		
	b	c	a		
	c	a	b		
	c	b	a		

如果上例中的三个粒子是不可分辨的,即离域子系,则三种分布的微观状态数均等于1,而系统的微观状态数$\Omega=1+1+1=3$。可见,在相同的条件下,即N,U,V分别相等的情况下,定域子系的微观状数比离域子系多。

4.3.2　定域子系的微观状态数

对于U,V,N确定的定域子系,先求某种分布的微观状态数。设可供粒子选择的能级有$\varepsilon_0,\varepsilon_1,\varepsilon_2,\varepsilon_3,\cdots,\varepsilon_i,\cdots,\varepsilon_k$,共$(k+1)$个。这些能级的简并度分别为$g_0,g_1,g_2,g_3,\cdots,g_i,\cdots,g_k$。若某一种分布的能级分布数为$n_0,n_1,n_2,n_3,\cdots,n_i,\cdots,n_k$。将$N$个不同的粒子按照这种分布分配到$(k+1)$个能级上,据式(4-8)得,组合方式数为

$$\frac{N!}{n_0!\cdot n_1!\cdot n_2!\cdot n_3!\cdot\cdots\cdot n_k!}=\frac{N!}{\prod_{i=0}^{k}n_i!}$$

能级ε_0上的n_0个不同粒子都可以选择g_0个不同的量子态,据式(4-7),总的方式有$g_0^{n_0}$种。同理,能级ε_1上有$g_1^{n_1}$种;能级ε_2上有$g_2^{n_2}$种;能级ε_3上有$g_3^{n_3}$种;……;能级ε_k上有$g_k^{n_k}$种。所以,这种分布的微观状态数等于以上各方式数连乘:

$$t=\frac{N!}{\prod_{i=0}^{k}n_i!}\cdot g_0^{n_0}\cdot g_1^{n_1}\cdot g_2^{n_2}\cdot g_3^{n_3}\cdot\cdots\cdot g_k^{n_k}$$

即

$$t = N! \prod_{i=0}^{k} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{4-16}$$

式(4-16)是一种分布的微观状态数。系统的微观状态数等于所有可能分布的微观状态数之和：

$$\Omega = \sum N! \prod_{i=0}^{k} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{4-17}$$

其中“$\sum$”是对分布加和。此式适用于定域子系且满足

$$\sum_{i=0}^{k} n_i = N, \quad \sum_{i=0}^{k} n_i \varepsilon_i = U$$

4.3.3 离域子系的微观状态数

对 U,V,N 确定的离域子系，粒子可能选择 $\varepsilon_0,\varepsilon_1,\varepsilon_2,\cdots,\varepsilon_k$ 共$(k+1)$个能级，简并度分别为 $g_0,g_1,g_2,\cdots,g_k$。若某一种分布的能级分布数为 $n_0,n_1,n_2,n_3,\cdots,n_k$。由于 N 个粒子是不可分辨的，所以按照这种分布将 N 个粒子分配到$(k+1)$个能级上的分配方式只有 1 种。在能级 ε_0 上，n_0 个相同的粒子都可选择 g_0 个不同的量子态，据式(4-6)总的选择方式有

$$\frac{(n_0+g_0-1)!}{n_0!(g_0-1)!}$$

同理，能级 ε_1 上有

$$\frac{(n_1+g_1-1)!}{n_1!(g_1-1)!}$$

能级 ε_2 上有

$$\frac{(n_2+g_2-1)!}{n_2!(g_2-1)!}$$

能级 ε_3 上有

$$\frac{(n_3+g_3-1)!}{n_3!(g_3-1)!}$$

$$\vdots$$

能级 ε_k 上有

$$\frac{(n_k+g_k-1)!}{n_k!(g_k-1)!}$$

因此，这种分布的微观状态数

$$\begin{aligned} t &= \prod_{i=0}^{k} \frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} \\ &= \prod_{i=0}^{k} \frac{(n_i+g_i-1)(n_i+g_i-2)\cdots(n_i+g_i-n_i)\cdot(g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} \end{aligned}$$

即

$$t = \prod_{i=0}^{k} \frac{(n_i+g_i-1)(n_i+g_i-2)\cdots g_i}{n_i!}$$

统计力学结果表明,通常 $g_i \gg n_i$,例如在室温下 $g_i/n_i \geq 10^5$。这说明通常情况下,分子并不集中在少数几个能级上,各能级上的分子数与该能级的简并度相比要小得多。因此上式中分子上相连乘的 n_i 个因子都可用 g_i 近似,即

$$(n_i + g_i - 1)(n_i + g_i - 2)\cdots g_i \approx g_i^{n_i}$$

代入前式,得

$$t = \prod_{i=0}^{k} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{4-18}$$

因此,系统的微观状态数为

$$\Omega = \sum \prod_{i=0}^{k} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{4-19}$$

其中"$\sum$"表示按分布加和。式(4-19)适用于 U, V, N 确定的离域子系且满足

$$\sum_{i=0}^{k} n_i = N \quad \sum_{i=0}^{k} n_i \varepsilon_i = U$$

4.3.4 统计力学的两个基本假定

统计力学遇到的问题之一是如何求微观状态数 Ω。尽管式(4-17)和式(4-19)给出了求 Ω 的公式,但具体计算 Ω 还有两个问题没有解决:第一个问题是,在统计过程中,不同的微观状态是否机会均等;第二个问题是,各种分布对于 Ω 的贡献如何。为此,统计力学提出以下两个基本假设。

(1) 对于 U, V, N 确定的粒子系统,任何可能的微观状态都是等几率出现的。换句话说,对于拥有 Ω 个微观状态的热力学系统,每一个微观状态出现的可能性均为 $1/\Omega$。

这个假定是可以理解的,我们没有理由认为在相同的 U, V, N 情况下,某一个微观状态出现的机会比其他微观状态多。

(2) 由假设(1)可知,对微观状态数为 t 的某种分布来说,它出现的几率为 t/Ω。因而拥有微观状态数最多($t_{\max}$)的那种分布出现的可能性最大,称为最可几分布。Boltzmann 认为,当 N 足够大时,只有最可几分布的 $t_{\max}$ 才对 Ω 作出有效的贡献,而其他各项可以略去不计:

$$\Omega \approx t_{\max} \tag{4-20}$$

这个假设基于以下考虑:当 N 值很大很大时,若每隔一定时间进行一次统计,如果统计 1000000 次,就会发现可能有 999990 次在最可几分布附近。即对 U, V, N 确定的系统的平衡状态,在时间进程中,它几乎是在最可几分布附近度过了全部时间。于是,最可几分布可以代表一切分布,系统的平衡状态就是最可几分布所代表的状态。

以上两个假定是否合理,应当由实践检验。而实践已经证明,根据这两个假定所导出的结论是与实际情况一致的。

4.4 熵的统计意义

由系统微观状态数的概念及式(4-17)和式(4-19)可知:在其他条件相同的情况下,系统中的粒子数越多,则微观状态数 Ω 就越大;粒子的运动形式越多,则各分子能级的简并度

越大，Ω 也越大；当系统体积增大时，由于平动能级间隔变小，平动能级变得密集，从而使分子可占用的平动能级增多，于是 Ω 值变大。

熵是热力学的基本状态函数，它有明确的物理意义。某一密闭容器中间有一挡板，一侧装有理想气体，另一侧为真空，若将挡板抽掉，气体便自发充满整个容器。若以整个容器为系统，显然上述过程是孤立系统中的自发过程，因此熵增加了，即 $S_2>S_1$。另一方面，由于此过程气体的体积增大，所以微观状态数增多，即 $\Omega_2>\Omega_1$。这说明系统的微观状态数变了，熵值也变了。于是，我们可以把熵看做系统微观状态数的函数，即 $S=f(\Omega)$。

如果系统由 A 和 B 两部分组成，则系统的熵等于 A 部分的熵与 B 部分的熵之和，$S=S_A+S_B$，可写作

$$f(\Omega)=f(\Omega_A)+f(\Omega_B) \tag{4-21}$$

这里 Ω_A，Ω_B 和 Ω 分别代表 A 部分、B 部分及整个系统的微观状态数。因为系统中只要有一个粒子的量子态发生改变，就构成系统的一个新微观状态，因此系统的微观状态数应等于组成系统的诸部分微观状态数的乘积，即 $\Omega=\Omega_A\Omega_B$。于是式(4-21)可写作

$$f(\Omega_A\Omega_B)=f(\Omega_A)+f(\Omega_B) \tag{4-22}$$

显然，能够使式(4-22)成立的函数 f 只能是对数函数，即 $S\propto\ln\Omega$，写成等式形式为

$$S=k\ln\Omega \tag{4-23}$$

此式最早由 Boltzmann 导出，称做 Boltzmann 公式。k 是 Boltzmann 常数，与摩尔气体常数 R 的关系为

$$k=R/L=1.3806\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

其中 L 是 Avogadro(阿伏加德罗)常数。

Boltzmann 公式是统计力学的一个基本关系式。其中 S 是宏观量，而 Ω 是微观量，所以 Boltzmann 公式是联系宏观与微观两个世界的桥梁。为由微观知识计算热力学函数开辟了一条途径。它表明，系统的熵值随着微观状态数的增加而增加，因此熵是系统微观状态数的量度。这就是熵的统计意义。

Boltzmann 公式是在系统处于平衡状态的前提下得到的，但由于 Ω 对于非平衡态仍有意义，因此可根据它定义非平衡状态的熵，这样就将熵的概念推广到了非平衡态。如果我们将系统微观状态数的多少与无序和有序相联系，由 Boltzmann 公式得知高熵态对应于无序，低熵态对应于有序，因而孤立系统的平衡态(熵值最大)是无序的，而非平衡态是有序的，即非平衡是有序的根源。比利时的著名物理化学家 Prigogine 将此作为研究非平衡现象的出发点，指出在远离平衡时更应该有序。的确，在自然界和实验室内都证明了，在远离平衡态时出现了与平衡结构不同的耗散结构。它是在热力学不稳定性之上的一种高度有序的新型组织，具有时间和空间的相干性，是自然界相当普遍的现象，化学振荡就是它的实例之一。近些年来，非平衡问题是一个很活跃的领域，它的重要性也日渐被人们认识，因此是一个很值得研究的领地。

在介绍熵变的计算时，我们讨论了各个因素对熵的影响。根据 Boltzmann 公式，影响微观状态数的因素就是影响熵的因素。下面我们从微观状态数的角度，粗略地讨论一下几个重要过程的熵变：

(1) 熵随温度升高而增加。随着温度升高，许多分子吸收能量后跃迁到更高的能级上，因而分子所占据的能级数增加，Ω 值增大，S 值增加。

(2) 熵随体积扩大而增加。体积扩大使得平动能级间隔变小，因而分子可占据的能级数增多，于是 Ω 值增大，S 值增加。

(3) 等温等压下不同物种的混合过程熵增加。以理想气体混合为例，对于其中任一种气体，混合后相当于体积扩大，其熵值增加，因此系统的熵必增加。

(4) 在一定温度和压力下，同种物质的聚集状态不同，其熵值不同。固体的熵最小，气体的熵最大：

$$S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$$

固体中的粒子有固定位置，不做平动运动，主要运动形式有振动、电子运动和核运动，由于运动形式较少使得熵值较小。与固体相比，液体主要增加了转动运动，因而使得 Ω 增大，熵增加。液体变为气体，主要增加了平动运动，因而使得 Ω 值更大，S 值更大。表 4-2 中列出了一些物质在不同聚集状态下的熵值。

表 4-2　298.15K，101325Pa 时各物质的熵值(假设气体是理想气体)

物　质	$S_m(s)/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$	$S_m(l)/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$	$S_m(g)/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$
H_2O	39.30	69.94	188.72
Pb	64.90	71.71	175.27
PbO	65.23	85.98	239.95
$PbCl_2$	135.98	160.42	320.62

(5) 分解反应的熵增加。分解反应后粒子数目增加，致使 Ω 增大，S 值增加。

根据 Boltzmann 公式可将熵增加原理表述为：孤立系统总是由微观状态数少的非平衡状态自发地向着微观状态数增加的方向变化，直至达到微观状态数最大的平衡状态为止。一旦微观状态数达到最大值，再发生的过程即为微观状态数不变的过程，就是可逆过程。这就是热力学第二定律的统计表述，用数学式表达为：对于孤立系统

$$\Delta\Omega \geqslant 0 \quad \begin{pmatrix} > & \text{自发} \\ = & \text{可逆} \end{pmatrix} \tag{4-24}$$

表面看来，式(4-24)似乎与式(3-17)没有什么两样，其实不然，式(4-24)对于过程方向性有更为深刻的解释，它指出自发过程的方向是统计结果。

例 4-3　1mol 理想气体 O_2，在 T,V 状态下的熵和微观状态数分别为 S_1 和 Ω_1，经绝热自由膨胀到 $2V$，末态的熵和微观状态数分别为 S_2 和 Ω_2。

(1) 试计算 ΔS 及比值 Ω_2/Ω_1；

(2) 若假设末态的 $\Omega_2=1$，试求全部 O_2 分子同时回到原体积 V 中的几率。

解：此过程是绝热系统中的自发过程，因此熵必增加，$\Delta S>0$。

(1) $\Delta S = nR\ln(V_2/V_1) = (1\times 8.314\times \ln 2)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 5.763\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

根据 Boltzmann 公式得

$$\Delta S = k\ln(\Omega_2/\Omega_1)$$

$$\Omega_2/\Omega_1 = \exp(\Delta S/k) = \exp\frac{5.763}{1.3806\times 10^{-23}} \approx 10^{1.8\times 10^{23}}$$

这就是说，膨胀后的微观状态数是膨胀前的 $10^{1.8\times 10^{23}}$ 倍，微观状态数大大增加。

(2) 膨胀后，1mol O_2 充满整个容器($2V$)，其总的微观状态数为 Ω_2。其中每个分子的热运动都是自由的，从统计角度说，应该有全部分子恰好都运动到容器一侧(V)的可能性。由于每种微观状态都是等几率出现的，因此碰到这种情况的几率等于这种情况所对应的微观状态数 Ω_1 在系统总的微观状态数 Ω_2 中所占的比率。若将 Ω_2 当做 1，则这种几率为

$$\Omega_1/\Omega_2 = \Omega_1 = 10^{-1.8\times10^{23}}$$

由此看来，上例中初态的微观状态数只是最后平衡状态所拥有的微观状态数中的极小部分。从统计上看，在最后的平衡状态时也有可能回到原来的初态，只是这种几率实在太小了，以致在宏观上根本无法观察到，因而在宏观上表现出这个方向的不可能性。这就是热力学第二定律关于过程方向性的统计解释，也就是熵增加原理的微观实质。

4.5 Boltzmann 分布定律

由式(4-20)知，可用最可几分布的微观状态数 $t_{\max}$ 代替系统的微观状态数 Ω。假设最可几分布的能级分布数为 $n_0^*, n_1^*, n_2^*, \cdots, n_i^*, \cdots, n_k^*$，则

$$\Omega \approx t_{\max} = N!\prod_{i=0}^{k}\frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^*!} \qquad \text{(定域子系)}$$

$$\Omega \approx t_{\max} = \prod_{i=0}^{k}\frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^*!} \qquad \text{(离域子系)}$$

可见，求 Ω 的关键是求最可几分布的能级分布数，即任意能级 ε_i 上的粒子数目 n_i^*。本节专门解决这个问题，并从中引出统计力学中最重要的函数之一——配分函数。

4.5.1 Boltzmann 分布定律

最可几分布是微观状态数具有最大值的那种分布。对 U, V, N 确定的定域子系，就是求函数

$$t = N!\prod_{i=0}^{k}\frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{1}$$

的极大值。求极值的条件是

$$\begin{cases}\sum_{i=0}^{k} n_i = N & (2)\\ \sum_{i=0}^{k} n_i\varepsilon_i = U & (3)\end{cases}$$

为了数学运算方便，将函数(1)取对数：

$$\begin{aligned}\ln t &= \ln N! + \ln\prod_{i=0}^{k}\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}\\ &= N\ln N - N + \sum_{i=0}^{k}\ln g_i^{n_i} - \sum_{i=0}^{k}\ln n_i!\\ &= N\ln N - N + \sum_{i=0}^{k} n_i\ln g_i - \sum_{i=0}^{k} n_i\ln n_i + \sum_{i=0}^{k} n_i\end{aligned}$$

由于右端第二项与第五项抵消,所以上式为

$$\ln t = N\ln N + \sum_{i=0}^{k} n_i \ln g_i - \sum_{i=0}^{k} n_i \ln n_i \qquad (4)$$

因为 $\ln t$ 是 t 的单调函数,所以当函数(1)为极大值时,函数(4)也必为极大值。因而在数学上这个问题就变成在(2)和(3)条件限制下,如何取 n_i 才能使函数(4)的值最大,即

$$\begin{cases} \ln t = N\ln N + \sum_{i=0}^{k} n_i \ln g_i - \sum_{i=0}^{k} n_i \ln n_i & (4) \\ \left.\begin{aligned} \sum_{i=0}^{k} n_i - N = 0 \quad (2) \\ \sum_{i=0}^{k} n_i \varepsilon_i - U = 0 \quad (3) \end{aligned}\right\} \text{条件} \end{cases}$$

这是个条件极值问题,下面用 Lagrange 未定乘数法求解。

令一个新的函数 F,使得

$$F = \ln t + \gamma\left(\sum_{i=0}^{k} n_i - N\right) + \beta\left(\sum_{i=0}^{k} n_i \varepsilon_i - U\right)$$

其中 γ 和 β 为 Lagrange 未定乘数。于是当

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0 \qquad (5)$$

时函数(4)有极大值 $(\ln t)_{\max}$。据前式知

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial n_i} &= \frac{\partial \ln t}{\partial n_i} + \frac{\partial \gamma\left(\sum_{i=0}^{k} n_i - N\right)}{\partial n_i} + \frac{\partial \beta\left(\sum_{i=0}^{k} n_i \varepsilon_i - U\right)}{\partial n_i} \\ &= \ln g_i - \left(\ln n_i + n_i \cdot \frac{1}{n_i}\right) + \gamma + \beta\varepsilon_i \\ &= \ln \frac{g_i}{n_i} - 1 + \gamma + \beta\varepsilon_i \end{aligned}$$

令 $\alpha = \gamma - 1$,则上式为

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = \ln \frac{g_i}{n_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i$$

代入式(5)得

$$\ln \frac{g_i}{n_i^*} + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0$$

$$n_i^* = g_i \exp(\alpha + \beta\varepsilon_i)$$

即

$$n_i^* = g_i \exp(\alpha)\exp(\beta\varepsilon_i) \qquad (4\text{-}25)$$

可见,欲求出最可几分布时能级 ε_i 上的分子数目 n_i^*,必须求出未定乘数 α 和 β。

(1) 求 α

根据

$$\sum_{i=0}^{k} n_i^* = N$$

将式(4-25)代入,得

$$\sum_{i=0}^{k} g_i \exp(\alpha)\exp(\beta\varepsilon_i) = N$$

$$\exp(\alpha)\sum_{i=0}^{k} g_i \exp(\beta\varepsilon_i) = N$$

$$\exp(\alpha) = \frac{N}{\sum_{i=0}^{k} g_i \exp(\beta\varepsilon_i)} \tag{4-26}$$

此式表明,α 和 β 是关联的,关键是求出 β。

(2) 求 β

由 Boltzmann 关系式知

$$\begin{aligned}
S &= k\ln\Omega \approx k\ln t_{\max} \\
&= k\ln\left(N!\prod_{i=0}^{k}\frac{g_i^{n_i^*}}{n_i^*\,!}\right) = k\left(\ln N! + \ln\prod_{i=0}^{k}\frac{g^{n_i^*}}{n_i^*\,!}\right) \\
&= k\left(\ln N! + \sum_{i=0}^{k}\ln g^{n_i^*} - \sum_{i=0}^{k}\ln n_i^*\,!\right) \\
&= k\left(N\ln N - N + \sum_{i=0}^{k} n_i^*\ln g_i - \sum_{i=0}^{k} n_i^*\ln n_i^* + \sum_{i=0}^{k} n_i^*\right) \\
&= k\left(N\ln N + \sum_{i=0}^{k} n_i^*\ln\frac{g_i}{n_i^*}\right)
\end{aligned}$$

由式(4-25)知

$$\frac{g_i}{n_i^*} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i)}$$

代入前式得

$$\begin{aligned}
S &= k\left[N\ln N - \sum_{i=0}^{k} n_i^*(\alpha + \beta\varepsilon_i)\right] = k\left[N\ln N - \sum_{i=0}^{k}\alpha n_i^* - \sum_{i=0}^{k}\beta n_i^*\varepsilon_i\right] \\
&= k\left[N\ln N - \alpha\sum_{i=0}^{k} n_i^* - \beta\sum_{i=0}^{k} n_i^*\varepsilon_i\right] = k[N\ln N - \alpha N - \beta U]
\end{aligned}$$

由式(4-26)知

$$\alpha = \ln N - \ln\sum_{i=0}^{k} g_i\exp(\beta\varepsilon_i)$$

代入前式并整理,得

$$S = kN\ln\sum_{i=0}^{k} g_i\exp(\beta\varepsilon_i) - k\beta U \tag{4-27}$$

此式表明 S 是 U,N 和 β 的函数,因已知 $S = S(U,V,N)$,所以式(4-27)的函数是复合函数 $S = f[U,N,\beta(U,V,N)]$。根据复合函数微分法则

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\beta,N} + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{U,N}\left(\frac{\partial \beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$

$$=-k\beta+k\left[N\cdot\frac{\sum_{i=0}^{k}g_i\varepsilon_i\exp(\beta\varepsilon_i)}{\sum_{i=0}^{k}g_i\exp(\beta\varepsilon_i)}-U\right]\cdot\left(\frac{\partial\beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$

由式(4-26)知 $\sum_{i=0}^{k}g_i\exp(\beta\varepsilon_i)=N/\exp(\alpha)$,代入上式并整理得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}=-k\beta+k\left[\sum_{i=0}^{k}g_i\varepsilon_i\exp(\alpha+\beta\varepsilon_i)-U\right]\left(\frac{\partial\beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$

不难看出,$g_i\exp(\alpha+\beta\varepsilon_i)$即是式(4-25)欲求的 n_i^*,即上式可写作

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}=-k\beta+k\left[\sum_{i=0}^{k}n_i^*\varepsilon_i-U\right]\left(\frac{\partial\beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$

$$=-k\beta+k[U-U]\left(\frac{\partial\beta}{\partial U}\right)_{V,N}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}=-k\beta \tag{4-28}$$

另外,由热力学基本关系式 $dU=TdS-pdV$ 很容易求得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}=\frac{1}{T} \tag{4-29}$$

比较上面两式,得

$$\beta=-\frac{1}{kT} \tag{4-30}$$

以上分别求得了 α 和 β,将求得的结果式(4-26)和式(4-30)一并代入式(4-25),得

$$n_i^*=g_i\frac{N}{\sum_{i=0}^{k}g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}\exp(-\varepsilon_i/kT)$$

$$=N\cdot\frac{g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_{i=0}^{k}g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}$$

$$\frac{n_i^*}{N}=\frac{g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_{i=0}^{k}g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)} \tag{4-31}$$

同样可以导出,对离域子系的最可几分布也服从式(4-31)。此式叫做 Boltzmann 分布定律,它可用以计算一切独立子系(例如理想气体)在最可几分布时的能级分布数,从而进一步求得微观状态数。关于式(4-31)的物理意义,将在下面进一步说明。

4.5.2 分子配分函数

在 Boltzmann 分布定律中,我们定义

$$q=\sum_{i=0}^{k}g_i\exp(-\varepsilon_i/kT) \tag{4-32}$$

q 叫做分子配分函数,其中指数 $\exp(-\varepsilon_i/kT)$通常称为 Boltzmann 因子。

从前面讨论可知,简并度 g_i 是能级 ε_i 上可能的量子态数目,而 $g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)$相当于

能级 ε_i 上量子态的一部分，于是可把 $g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)$ 理解为能级 ε_i 上的有效量子态，而 q 则是所有能级的有效量子态之和，因此又称为状态和。

定义了配分函数之后，Boltzmann 分布定律写作

$$\frac{n_i^*}{N}=\frac{g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}{q} \tag{4-33}$$

此式的意义是：最可几分布时，任一能级上的分子在总分子数中所占的比例等于该能级上的有效量子态在总有效量子态中所占的比例。

若 $g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)$ 和 $g_j\exp(-\varepsilon_j/kT)$ 是 q 中的任意两项，由上式知

$$\frac{n_i^*}{n_j^*}=\frac{g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}{g_j\exp(-\varepsilon_j/kT)} \tag{4-34}$$

这表明 q 中任意两项之比等于它们所对应的能级上的分子数之比。因此各项的相对大小，代表在最可几分布时各能级上分子数的多少，这正是 q 被称做“分子配分函数”一词的由来。

分子配分函数 q 是个微观量，它并不是分子本身固有的性质，但当系统的 U,V,N 确定时 q 有定值。通常记作 $q=q(T,V,N)$。

配分函数在统计力学中占有极其重要的地位，系统的各种热力学性质都可以用配分函数来表示。统计热力学的任务之一是通过配分函数来计算系统的热力学性质。

4.6　热力学状态函数的配分函数表示式

4.6.1　离域子系的状态函数

1. 内能 U

$$U=\sum_{i=0}^{k}n_i^*\varepsilon_i=\sum_{i=0}^{k}\frac{Ng_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}{q}\varepsilon_i$$

$$=\frac{N}{q}\sum_{i=0}^{k}g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)\varepsilon_i \tag{4-35}$$

因为 g_i 和 ε_i 均与 T 无关，所以

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{V,N}=\left(\frac{\partial\sum_{i=0}^{k}g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\partial T}\right)_{V,N}=\sum_{i=0}^{k}\left(g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)\frac{\varepsilon_i}{kT^2}\right)$$

$$=\frac{1}{kT^2}\sum_{i=0}^{k}[g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)\varepsilon_i]$$

即

$$\sum_{i=0}^{k}[g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)\varepsilon_i]=kT^2\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{4-36}$$

将此式代入式(4-35)，得

$$U=\frac{N}{q}kT^2\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

即

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{4-37}$$

这就是内能的配分函数表示式。

2. 熵 S

$$\begin{aligned}
S &= k\ln\Omega \approx k\ln t_{\max} = k\ln\prod_{i=0}^{k}\frac{g^{n_i^*}}{n_i^*\,!} = k\sum_{i=0}^{k}n_i^*\ln g_i - k\sum_{i=0}^{k}(n_i^*\ln n_i^* - n_i^*) \\
&= k\sum_{i=0}^{k}n_i^*\ln g_i - k\sum_{i=0}^{k}n_i^*\ln n_i^* + k\sum_{i=0}^{k}n_i^* = k\sum_{i=0}^{k}n_i^*\ln\frac{g_i}{n_i^*} + Nk \\
&= k\sum_{i=0}^{k}n_i^*\ln\frac{g_i}{Ng_i\exp(-\varepsilon_i/kT)/q} + Nk = k\sum_{i=0}^{k}n_i^*\ln\frac{q}{N\exp(-\varepsilon_i/kT)} + Nk \\
&= k\sum_{i=0}^{k}\left(n_i^*\ln q - n_i^*\ln N + n_i^*\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) + Nk \\
&= Nk\ln q - Nk\ln N + \frac{U}{T} + Nk = k\ln q^N - k\ln N! + \frac{U}{T} \\
&= k\ln\frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T}
\end{aligned}$$

将式(4-37)代入此式，得

$$S = k\ln\frac{q^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{4-38}$$

这就是离域子系熵的配分函数表示式。

3. Helmhotz 函数 A

将式(4-37)、式(4-38)代入定义式 $A=U-TS$，得

$$A = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} - T\left[k\ln\frac{q^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}\right]$$

即

$$A = -kT\ln\frac{q^N}{N!} \tag{4-39}$$

此式即为离域子系 A 的配分函数表示式。

4. 焓 H

由 A 可求得 p 的表示式：

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left[\frac{\partial\left(-kT\ln\frac{q^N}{N!}\right)}{\partial V}\right]_{T,N}$$

所以

$$p = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{4-40}$$

将式(4-37)和式(4-40)代入定义式 $H=U+pV$,得

$$H = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{4-41}$$

此式即为 H 的配分函数表示式。

5. Gibbs 函数 G

将式(4-39)和式(4-40)代入公式 $G=A+pV$,得

$$G = -kT\ln\frac{q^N}{N!} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{4-42}$$

此式即为离域子系的 G 的配分函数表示式。

以上以分子配分函数表示出了离域子系的五个主要热力学状态函数 U,S,A,H 和 G。式(4-37)至式(4-42)是联系物质微观性质与热力学性质的一套基本关系式。当知道了 q 的具体形式后,就可以算得这些热力学函数值。另外,由此出发,利用其他热力学关系,如 $C_p=(\partial H/\partial T)p$ 等,可求得任何需要的热力学性质。

4.6.2　定域子系的状态函数

对于定域子系,可用与上面相同的推导方法求得其热力学状态函数的配分函数表示式,结果为

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{4-43}$$

$$S = k\ln q^N + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{4-44}$$

$$A = -kT\ln q^N \tag{4-45}$$

$$H = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{4-46}$$

$$G = -kT\ln q^N + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{4-47}$$

将这些结果与离域子系的公式相比,不难发现:两种系统 U 和 H 的表示式完全相同;而 S,A 和 G 的表示式,二者相差一些常数项。这是由于离域子系与定域子系的微观状态数不同,而因 S 不同,当然与 S 有关的 A 和 G 也不一样。

4.7　分子配分函数的计算

有了各热力学状态函数的配分函数表示式以后,为了从微观上计算热力学函数值,还必须找出配分函数的具体形式。尽管有定义式

$$q = \sum_{i=0}^{k} g_i \exp(-\varepsilon_i / kT)$$

但按此定义来计算配分函数是困难的,例如加和项数的确定就是难题之一。因此人们希望由分子本身的性质(例如质量、振动频率、转动惯量等)以及系统的某些基本热力学条件(例如温度、体积)来直接计算配分函数。

4.7.1　配分函数的析因子

若近似认为分子的各种运动形式是独立的,则任一个能级的能量 ε_i(即分子能量)等于各种运动能量之和:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{\mathrm{t}} + \varepsilon_i^{\mathrm{r}} + \varepsilon_i^{\mathrm{v}} + \varepsilon_i^{\mathrm{e}} + \varepsilon_i^{\mathrm{n}}$$

右端各项依次代表平动、转动、振动、电子运动和核运动的能量。

另外,任一能级的简并度 g_i 等于各种运动的简并度之积:

$$g_i = g_i^{\mathrm{t}} g_i^{\mathrm{r}} g_i^{\mathrm{v}} g_i^{\mathrm{e}} g_i^{\mathrm{n}}$$

右端各因子依次代表平动、转动、振动、电子运动和核运动的简并度。

于是根据数学原理,对于配分函数 q 进行如下运算:

$$\begin{aligned} q &= \sum_{i=0}^{k} g_i \exp(-\varepsilon_i / kT) \\ &= \sum_{\mathrm{t}} \sum_{\mathrm{r}} \sum_{\mathrm{v}} \sum_{\mathrm{e}} \sum_{\mathrm{n}} g_i^{\mathrm{t}} g_i^{\mathrm{r}} g_i^{\mathrm{v}} g_i^{\mathrm{e}} g_i^{\mathrm{n}} \exp[-(\varepsilon_i^{\mathrm{t}} + \varepsilon_i^{\mathrm{r}} + \varepsilon_i^{\mathrm{v}} + \varepsilon_i^{\mathrm{e}} + \varepsilon_i^{\mathrm{n}})/kT] \\ &= \sum g_i^{\mathrm{t}} \exp(-\varepsilon_i^{\mathrm{t}}/kT) \cdot \sum g_i^{\mathrm{r}} \exp(-\varepsilon_i^{\mathrm{r}}/kT) \cdot \sum g_i^{\mathrm{v}} \exp(-\varepsilon_i^{\mathrm{v}}/kT) \cdot \\ &\quad \sum g_i^{\mathrm{e}} \exp(-\varepsilon_i^{\mathrm{e}}/kT) \cdot \sum g_i^{\mathrm{n}} \exp(-\varepsilon_i^{\mathrm{n}}/kT) \end{aligned}$$

上式中的五个连乘因子分别代表平动、转动、振动、电子运动和核运动的有效量子态之和,分别用符号 q_{t},q_{r},q_{v},q_{e} 和 q_{n} 表示,依次称为平动配分函数、转动配分函数、振动配分函数、电子运动配分函数及核运动配分函数。于是上式简写作

$$q = q_{\mathrm{t}} q_{\mathrm{r}} q_{\mathrm{v}} q_{\mathrm{e}} q_{\mathrm{n}} \tag{4-48}$$

可见,分子配分函数等于各种运动配分函数连乘。这一规律叫做配分函数的析因子性质。为了求得分子配分函数,以下分别介绍五种配分函数如何计算。

4.7.2　平动配分函数

对于一维平动子,其能量

$$\varepsilon_i^{\mathrm{t}} = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{n_x^2}{a^2}$$

简并度

$$g_i = 1$$

所以

$$\begin{aligned} q_{\mathrm{t}} &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_x^2}{8mkTa^2}\right) \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp(-\alpha^2 n_x^2) \end{aligned} \tag{4-49}$$

其中

$$\alpha^2 = \frac{h^2}{8mkTa^2}$$

是为了方便而假设的。由于平动能量可作为连续处理,所以上式中的加和用积分代替:

$$q_t = \int_1^\infty \exp(-\alpha^2 n_x^2)\mathrm{d}n_x \approx \int_0^\infty \exp(-\alpha^2 n_x^2)\mathrm{d}n_x$$

根据数学公式

$$\int_0^\infty \exp(-ax^2)\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

可得

$$q_t = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha}$$

即

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} \cdot a \tag{4-50}$$

对于三维平动子:

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_i g_i^t \exp(-\varepsilon_i^t/kT) \\ &= \sum_{n_x=1}^\infty \sum_{n_y=1}^\infty \sum_{n_z=1}^\infty \exp\left[-\frac{h^2}{8mkT}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)\right] \\ &= q_t^x q_t^y q_t^z \end{aligned}$$

其中 q_t^x,q_t^y,q_t^z 分别为在三个坐标方向运动的单维平动配分函数,即平动配分函数还可以析因子。将单维平动配分函数公式(4-50)代入上式,得

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}abc$$

即

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V \tag{4-51}$$

因此,只要知道了分子的质量及系统的温度和体积,便可由式(4-51)方便地计算平动配分函数。

4.7.3　转动配分函数

我们讨论双原子分子的转动,由式(4-13)知,任意转动能级的能量为

$$\varepsilon_i^r = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

且 $g_i^r = 2j+1$,所以

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_i g_i^r \exp(-\varepsilon_i^r/kT) \\ &= \sum_{j=0}^\infty (2j+1)\exp\left(-\frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right) \end{aligned} \tag{4-52}$$

令

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} \tag{4-53}$$

不难看出，θ_r 具有温度的量纲，其值只取决于分子本身的结构特征，因此称为分子的转动特征温度。各种分子的转动特征温度可由分子的转动惯量求得，也可根据分子的光谱数据求得。一些分子的转动特征温度列于表4-3中。由表中数据可见，除了 H_2 以外，大多数分子的 θ_r 只有几摄氏度，即使在常温下也有 $\theta_r/T \ll 1$。

表4-3　一些分子的转动惯量和转动特征温度

分　　子	H_2	N_2	O_2	CO	NO	HCl	HBr	HI
$I\times10^{46}/(\mathrm{kg\cdot m^2})$	0.046	1.394	1.935	1.449	1.643	0.265	0.331	0.431
θ_r/K	85.4	2.68	2.07	2.77	2.42	15.2	12.1	9.0

在4.2节谈到，作为近似，也可将转动能级当做连续的，即将式(4-52)中的和式当做积分，所以

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\exp[-j(j+1)\theta_r/T] \\ &= \int_0^{\infty}(2j+1)\exp[-j(j+1)\theta_r/T]\mathrm{d}j \end{aligned}$$

令 $j(j+1)=x$，则 $\mathrm{d}x=(2j+1)\mathrm{d}j$，于是上式为

$$q_r = \int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{\theta_r}{T}x\right)\mathrm{d}x = \frac{T}{\theta_r}$$

即

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \tag{4-54}$$

上面从能级公式推导双原子分子的转动配分函数时，我们没有区别同核和异核双原子分子两种情况。实际上式(4-54)只能适用于异核双原子分子。

对于同核双原子分子，光谱实验结果发现其转动量子数 j 或为 0,2,4,…；或为 1,3,5,…，不能兼而有之。因而其能级间隔大于异核分子，不宜当做连续，此时的转动配分函数是一个收敛级数：

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{j=0,2,4,\cdots}(2j+1)\exp[-j(j+1)\theta_r/T] \\ &= \sum_{j=1,3,5,\cdots}(2j+1)\exp[-j(j+1)\theta_r/T] \\ &= \frac{1}{2}\cdot\frac{T}{\theta_r} \end{aligned}$$

即

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2} \tag{4-55}$$

此结果比异核双原子分子小了一半。应该说明，由两种同位素构成的双原子分子如 HD，$O^{16}O^{18}$ 等，两核不同，其配分函数由式(4-54)给出。

通常人们将上述式(4-54)和式(4-55)写作一个通式：

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \tag{4-56}$$

其中 σ 称为分子的对称数，其意义是分子转动一周后，所出现的不可分辨的几何位置数。如图 4-5 所示，异核双原子分子 $\sigma=1$，同核双原子分子 $\sigma=2$。

转半周

转一周

异核分子 $\sigma=1$　　同核分子 $\sigma=2$

图 4-5　分子对称数的意义

4.7.4　振动配分函数

由 4.2 节知，双原子分子的振动能

$$\varepsilon_i^{v} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

且 $g_i^{v}=1$，所以

$$\begin{aligned} q_v &= \sum_i g_i^{v} \exp(-\varepsilon_i^{v}/kT) \\ &= \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu/kT\right] \end{aligned} \tag{4-57}$$

令

$$\theta_v = \frac{h\nu}{k} \tag{4-58}$$

不难看出 θ_v 具有温度的量纲，其值只取决于分子的本性(即振动频率 ν)，因此称做分子的振动特征温度。一些分子的波数 $\tilde{\nu}$ 和振动特征温度 θ_v 列于表 4-4 中。

表 4-4　一些分子的波数和振动特征温度

分　子	H_2	N_2	O_2	CO	NO	HCl	HBr	HI
$\tilde{\nu}/m^{-1}$	440500	236000	158000	216800	190700	298900	265000	230900
θ_v/K	6100	3340	2230	3070	2690	4140	3700	3200

由表 4-4 可以看出，一般分子的振动特征温度都是几千摄氏度，远高于通常温度，所以在室温下 $\theta_v/T \gg 1$。于是式(4-57)写作

$$q_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\left(v+\frac{1}{2}\right)\theta_v/T\right]$$

令 $\dfrac{\theta_v}{T}=\alpha$，则

$$q_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-\left(v+\frac{1}{2}\right)\alpha\right] = \exp(-\alpha/2)\sum_{v=0}^{\infty}\exp(-v\alpha) \tag{4-59}$$

其中

$$\sum_{v=0}^{\infty}\exp(-v\alpha)=\exp(0)+\exp(-\alpha)+\exp(-2\alpha)+\cdots$$

令 $\exp(-\alpha)=x$，则

$$\sum_{v=0}^{\infty}\exp(-v\alpha)=1+x+x^2+\cdots$$

因为常数 $\alpha=\frac{\theta_v}{T}\gg1$，所以 $x=\exp(-\alpha)\ll1$，因此以上级数收敛于$\frac{1}{1-x}$，即

$$\sum_{v=0}^{\infty}\exp(-v\alpha)=\frac{1}{1-x}=\frac{1}{1-\exp(-\alpha)}$$

代入式(4-59)，得

$$q_v=\frac{\exp(-\alpha/2)}{1-\exp(-\alpha)}=\frac{\exp(-\theta_v/2T)}{1-\exp(-\theta_v/T)}$$

即

$$q_v=\frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1-\exp(-h\nu/kT)}\qquad(4\text{-}60)$$

因此，当知道了双原子分子的振动频率(或波数)及系统的温度后，便可由式(4-60)方便地求得其振动配分函数。

4.7.5　零点能的选择所产生的影响

能量值总是相对的，各种运动能级的能量值都是相对于零点能 ε_0 而言的。如果零点能的值改变，各能级的能量标度将随之而变化。

根据振动的能级公式，如图 4-6 所示，各能级依次为 $\varepsilon_0=\frac{1}{2}h\nu,\varepsilon_1=\frac{3}{2}h\nu,\varepsilon_2=\frac{5}{2}h\nu,\cdots$。为了方便，统计力学中常把基态的能量值指定为0，即将零点能值规定为 0，则上述各能级的能值分别为 $0,h\nu,2h\nu,\cdots$，能量标度发生了变化。

图 4-6　振动零点能的选择对能级标度的影响

设将基态能量值指定为 0 后，i 能级的能值由 ε_i 变为 ε'_i，则

$$\varepsilon'_i=\varepsilon_i-\varepsilon_0\qquad(4\text{-}61)$$

若能量标度变化后配分函数用 q' 表示，则

$$q'=\sum_{i=0}^{k}\exp(-\varepsilon'_i/kT)=\sum_{i=0}^{k}\exp[-(\varepsilon_i-\varepsilon_0)/kT]$$
$$=\sum_{i=0}^{k}\exp(-\varepsilon_i/kT)\exp(\varepsilon_0/kT)=q\exp(\varepsilon_0/kT)$$

所以

$$q=q'\exp(-\varepsilon_0/kT)\qquad(4\text{-}62)$$

此式虽由振动导出，但也适用于其他运动。可见，新能量标度下的配分函数与原来的不同。

新配分函数的 $\exp(-\varepsilon_0/kT)$倍等于原配分函数，这说明能量标度改变后，配分函值增大了。于是

$$q'_{\mathrm{v}} = q_{\mathrm{v}}\exp(\varepsilon_0^{\mathrm{v}}/kT) = \frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1-\exp(-h\nu/kT)}\exp(h\nu/2kT)$$

即，新能量标度下的振动配分函数为

$$q'_{\mathrm{v}} = \frac{1}{1-\exp(-h\nu/kT)} \tag{4-63}$$

为了方便，对振动、电子运动和核运动三种配分函数，通常分别用 q'_{v}，q'_{e} 和 q'_{n} 代替 q_{v}，q_{e} 和 q_{n}。

既然 q'值与 q 不同，若将 q'代入 4.6 节中导出的热力学状态函数的配分函数表示式，必然对某些状态函数值产生影响。为此，当用 q'代替 q 时，状态函数表示式应进行相应的修正。以下以离域子系为例，具体讨论零点能的选择对各状态函数的影响(定域子系可以类推)。

1）内能 U

$$\begin{aligned} U &= NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= NkT^2\left(\frac{\partial \ln[q'\exp(-\varepsilon_0/kT)]}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= NkT^2\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} + N\varepsilon_0 \end{aligned}$$

其中 $N\varepsilon_0$ 与系统的 T 和 V 无关，用 U_0 表示，则上式为

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} + U_0 \tag{4-64}$$

可见，零点能的选择将对 U 值产生影响，须在公式中增加一项 U_0。但是零点能如何选择不会影响 ΔU。显然 U_0 代表全部分子都处在基态时系统的能量，即 0K 时系统的内能。

2）熵 S

$$\begin{aligned} S &= k\ln\frac{q^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= Nk\ln[q'\exp(-\varepsilon_0/kT)] - k\ln N! + NkT\left(\frac{\partial \ln[q'\exp(-\varepsilon_0/kT)]}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= Nk\ln q' - Nk\frac{\varepsilon_0}{kT} - k\ln N! + NkT\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} + Nk\frac{\varepsilon_0}{kT} \\ &= k\ln q'^N - k\ln N! + NkT\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} \end{aligned}$$

$$S = k\ln\frac{q'^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{4-65}$$

可见，无论用 q 还是 q'，熵的表示式相同，即零点能的选择对 S 不产生影响。

U 和 S 是基本函数，由上述结论便可预言零点能选择对其他导出函数的影响。将 q 换成 q'只是能量标度的改写，不会对强度性质(如压力等)产生影响，由

$$H = U + pV$$

$$A = U - TS$$

$$G = U + pV - TS$$

可知,对 H,A,G 均会产生影响。若用 q' 代替 q,在 H,A,G 的表示式中均应增加一项 U_0,具体推导如下。

3) Helmholtz 函数 A

$$A = -kT\ln\frac{q^N}{N!} = -kT\ln\frac{q'^N[\exp(-\varepsilon_0/kT)]^N}{N!}$$

$$= -kT\ln\frac{q'^N}{N!} - kT\ln[\exp(-\varepsilon_0/kT)]^N = -kT\ln\frac{q'^N}{N!} + NkT\frac{\varepsilon_0}{kT}$$

即

$$A = -kT\ln\frac{q'^N}{N!} + U_0 \tag{4-66}$$

4) 焓 H

$$H = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$= NkT^2\left(\frac{\partial \ln[q'\exp(-\varepsilon_0/kT)]}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln[q'\exp(-\varepsilon_0/kT)]}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$= NkT^2\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} - NkT^2\left[\frac{\partial(\varepsilon_0/kT)}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$+ NkTV\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V}\right)_{T,N} - NkTV\left[\frac{\partial(\varepsilon_0/kT)}{\partial V}\right]_{T,N}$$

$$= NkT^2\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} + N\varepsilon_0 + NkTV\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V}\right)_{T,N} - 0$$

即

$$H = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V}\right)_{T,N} + U_0 \tag{4-67}$$

5) Gibbs 函数 G

$$G = H - TS$$

$$= NkT^2\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V}\right)_{T,N} + U_0$$

$$- T\left[k\ln\frac{q'^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N}\right]$$

$$G = -kT\ln\frac{q'^N}{N!} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V}\right)_{T,N} + U_0 \tag{4-68}$$

总之,零点能的选择对 S 无影响而对 U 有影响,由于 H,A,G 均与 U 有关,所以也有相应的影响。在统计热力学中通常选择处在 0K 的能级作为能量的零点。

4.7.6 电子运动配分函数

$$q_e = \sum_i g_i^e\exp(-\varepsilon_i^e/kT)$$

$$= g_0^e\exp(-\varepsilon_0^e/kT) + g_1^e\exp(-\varepsilon_1^e/kT) + g_2^e\exp(-\varepsilon_2^e/kT) + \cdots$$

由于电子运动的能级间隔很大，除了在几千摄氏度以上的高温外，电子总是处于基态，因而各激发态的 $g_i^{e}\exp(-\varepsilon_i^{e}/kT)$ 项在温度不是很高的情况下均可忽略。当温度较高时，常常是在电子被激发之前分子就已经分解，所以在一般情况下：

$$q_e \approx g_0^{e}\exp(-\varepsilon_0^{e}/kT)$$

若指定基态(零点能)为能量的零点，则

$$q'_e \approx g_0^{e} \tag{4-69}$$

对于双原子分子，除去少数例外，电子运动的基态都是非简并的，即

$$q'_e = 1 \tag{4-70}$$

少数例外是 O_2，NO 等分子，这些分子的基态是简并的，如 O_2 的 $q'_e = g_0^{e} = 3$；NO 的 $q'_e = g_0^{e} = 2$。

4.7.7　核运动配分函数

在一般的物理及化学过程中，原子核总是处于基态能级，所以核运动配分函数

$$q_n = g_0^{n}\exp(-\varepsilon_0^{n}/kT)$$

通常将基态(零点能)选作能量的零点，则

$$q'_n = g_0^{n} \tag{4-71}$$

如果双原子分子中两个原子核的基态所包含的量子态分别为 $(2i_1+1)$ 个和 $(2i_2+1)$ 个，则 $g_0^{n} = (2i_1+1)(2i_2+1)$，于是分子的核配分函数为

$$q'_n = (2i_1+1)(2i_2+1) \tag{4-72}$$

其中 i_1 和 i_2 为核自旋量子数。

因为在一般过程中，不涉及原子核状态的变化，所以在计算热力学量时可略去核运动。

通过本节讨论，我们可得出如下结论：

(1) 单原子理想气体，分子无转动和振动，其配分函数为

$$q' = q_t q'_e q'_n = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V g_0^{e} g_0^{n} \tag{4-73}$$

(2) 双原子理想气体，其配分函数为

$$\begin{aligned} q' &= q_t q_r q'_v q'_e q'_n \\ &= \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \cdot \frac{1}{1-\exp(-h\nu/kT)} g_0^{e} g_0^{n} \end{aligned} \tag{4-74}$$

其中 g_0^{e} 通常等于 1，$g_0^{n} = (2i_1+1)(2i_2+1)$，异核双原子分子 $\sigma=1$，同核双原子分子 $\sigma=2$。

4.8　统计热力学对于理想气体的应用举例

以上简单介绍了有关独立子系的统计热力学初步知识，现在讨论这些知识的应用。一方面说明以前由经验方法和宏观处理方法得到的重要结论，同样可以从统计热力学中得到；另一方面说明统计热力学对于事物的认识比热力学更深刻，因而属于更高层次的知识。

4.8.1　理想气体状态方程的导出

据式(4-40)：

$$p = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

也可写作

$$p = NkT\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V}\right)_{T,N}$$

因为

$$q' = q_t q_r q'_v q'_e q'_n = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} q_r q'_v q'_e q'_n = VX$$

其中 $X=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} q_r q'_v q'_e q'_n$,与体积 V 无关,代入前式,得

$$p = NkT\left(\frac{\partial \ln VX}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT\left(\frac{\partial \ln V}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}$$

因为

$$Nk = \frac{N}{L}\cdot Lk = nR$$

其中 L 为 Avogadro 常数。所以

$$p = \frac{nRT}{V}$$

即

$$pV = nRT$$

这就是理想气体状态方程。最初是由低压气体实验总结出的经验方程,后来统计力学从理论上推出了这一结果。

4.8.2 关于理想气体内能和热容的讨论

在热力学第一定律中,我们曾提到,理想气体的 U_m 和 $C_{V,m}$ 只是 T 的函数,而且单原子理想气体的 $C_{V,m}$ 等于常数(3/2)R,而双原子理想气体的 $C_{V,m}$ 近似为常数(5/2)R。低压气体在常温下的实验表明,以上结论确实是正确的。由统计热力学能够说明为什么存在以上规律。

1. 单原子理想气体

$$q' = q_t g_0^e g_0^n = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V g_0^e g_0^n$$

取 1mol 气体,则

$$\begin{aligned} U_m &= LkT^2\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} + U_{0,m} \\ &= LkT^2\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V\right) + \ln(g_0^e g_0^n)\right]\right\}_{V,N} + U_{0,m} \\ &= LkT^2\left(\frac{\partial \ln T^{3/2}}{\partial T}\right)_{V,N} + U_{0,m} = LkT^2\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{T} + U_{0,m} \\ &= \frac{3}{2}RT + U_{0,m} \end{aligned} \tag{4-75}$$

此式不仅表明单原子理想气体的 U_m 只是 T 的函数,而且由公式的推导过程可知,(3/2)RT 由平动配分函数而来,$U_{0,m}$ 由电子运动配分函数和核运动配分函数而来,因而实际上

$(3/2)RT$ 是平动对内能的贡献，$U_{0,\mathrm{m}}$ 是电子运动和核运动对内能的贡献。

由式(4-75)很容易求得气体的热容

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}R \tag{4-76}$$

此式表明如下两点：①单原子理想气体的 $C_{V,\mathrm{m}}$ 等于(3/2)R 且与 T 无关；②只有平动才对热容有贡献，即当 T 升高 1K 时，1mol 单原子理想气体吸热(3/2)R 全部用于使分子的平动运动跃迁到较高的能级上，而不使电子运动和核运动产生这种跃迁。

2. 双原子理想气体

$$\begin{aligned} q' &= q_{\mathrm{t}} q_{\mathrm{r}} q'_{\mathrm{v}} q'_{\mathrm{e}} q'_{\mathrm{n}} \\ &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \cdot \frac{1}{1-\exp(-\theta_{\mathrm{v}}/T)} \cdot g_0^{\mathrm{e}} g_0^{\mathrm{n}} \end{aligned}$$

所以

$$\ln q' = \ln T^{5/2} + \ln \frac{1}{1-\exp(-\theta_{\mathrm{v}}/T)} + \ln X \tag{4-77}$$

其中 X 代表前式中与 T 无关的因子连乘，即

$$X = \left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{8\pi^2 Ik}{\sigma h^2} \cdot g_0^{\mathrm{e}} g_0^{\mathrm{n}}$$

取 1mol 气体，将式(4-77)代入其内能表示式，得

$$\begin{aligned} U_{\mathrm{m}} &= LkT^2 \left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N} + U_{0,\mathrm{m}} \\ &= LkT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln T^{5/2}}{\partial T}\right)_{V,N} - \left(\frac{\partial \ln[1-\exp(-\theta_{\mathrm{v}}/T)]}{\partial T}\right)_{V,N}\right] + U_{0,\mathrm{m}} \\ &= LkT^2 \left[\frac{5}{2}\frac{1}{T} + \frac{\exp(-\theta_{\mathrm{v}}/T)\theta_{\mathrm{v}}/T^2}{1-\exp(-\theta_{\mathrm{v}}/T)}\right] + U_{0,\mathrm{m}} \\ &= \frac{5}{2}RT + \frac{R\theta_{\mathrm{v}}\exp(-\theta_{\mathrm{v}}/T)}{1-\exp(-\theta_{\mathrm{v}}/T)} + U_{0,\mathrm{m}} \end{aligned}$$

$$U_{\mathrm{m}} = \frac{5}{2}RT + \frac{R\theta_{\mathrm{v}}}{\exp(\theta_{\mathrm{v}}/T)-1} + U_{0,\mathrm{m}} \tag{4-78}$$

此式不仅表明双原子理想气体的 U_{m} 只是 T 的函数，而且由公式导出过程可知，五种运动对内能均有贡献，其中(5/2)RT 为平动和转动的贡献，$R\theta_{\mathrm{v}}/[\exp(\theta_{\mathrm{v}}/T)-1]$为振动的贡献。

将上式对 T 微分，得

$$\begin{aligned} C_{V,\mathrm{m}} &= \left(\frac{\partial U_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{V,N} \\ &= \frac{5}{2}R + \frac{-\exp(\theta_{\mathrm{v}}/T)\cdot(-\theta_{\mathrm{v}}/T^2)}{[\exp(\theta_{\mathrm{v}}/T)-1]^2} \\ &= \frac{5}{2}R + \frac{R(\theta_{\mathrm{v}}/T)^2 \cdot \exp(\theta_{\mathrm{v}}/T)}{[\exp(\theta_{\mathrm{v}}/T)-1]^2} \end{aligned}$$

令 $u=\theta_{\mathrm{v}}/T$，则上式写作

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R + \frac{Ru^2\exp(u)}{[\exp(u)-1]^2} \tag{4-79}$$

可见,对双原子理想气体,只有平动、转动和振动对热容有贡献,其中平动和转动的贡献为 $(5/2)R$,振动的贡献为 $Ru^2\exp(u)/[\exp(u)-1]^2$。

在温度较低(包括室温)时,$T \ll \theta_v$,可近似为 $u \to \infty$,则

$$\frac{Ru^2\exp(u)}{[\exp(u)-1]^2} \approx \frac{Ru^2}{\exp(u)}$$

$$\lim_{u\to\infty}\frac{Ru^2}{\exp(u)} = \lim_{u\to\infty}\frac{2Ru}{\exp(u)} = \lim_{u\to\infty}\frac{2R}{\exp(u)} = 0$$

即在较低温度时式(4-79)中右端第二项可以略去,于是

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$$

此结果表明,在低温范围内,可忽略振动对热容的贡献。即当温度升高 1K 时,气体吸收 $(5/2)R$ 的热全部用于使分子的平动和转动产生跃迁,而不影响振动。

当温度很高时,使得 $T \gg \theta_v$,可认为 $u=\theta_v/T \to 0$,此时

$$\lim_{u\to 0}\frac{Ru^2\exp(u)}{[\exp(u)-1]^2} = \lim_{u\to 0}\frac{R[2u\exp(u)+u^2\exp(u)]}{2[\exp(u)-1]\exp(u)} = \lim_{u\to 0}\frac{R(2u+u^2)}{2[\exp(u)-1]}$$

$$= \lim_{u\to 0}\frac{R(2+2u)}{2\exp(u)} = \lim_{u\to 0}\frac{R+Ru}{\exp(u)} = R$$

可见,在高温范围内,振动对热容有不可忽略的固定的贡献。将此结果代入式(4-79)得

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{7}{2}R$$

在中等温度时,振动对热容的贡献 $Ru^2\exp(u)/[\exp(u)-1]^2$ 不可忽略,但其值并不固定,因此在中等温度范围内,双原子理想气体热容只能用式(4-79)表示,即 $C_{V,\mathrm{m}}$ 表现为 T 的函数。

由上面讨论结果,我们可得出如下结论(如图 4-7 所示):

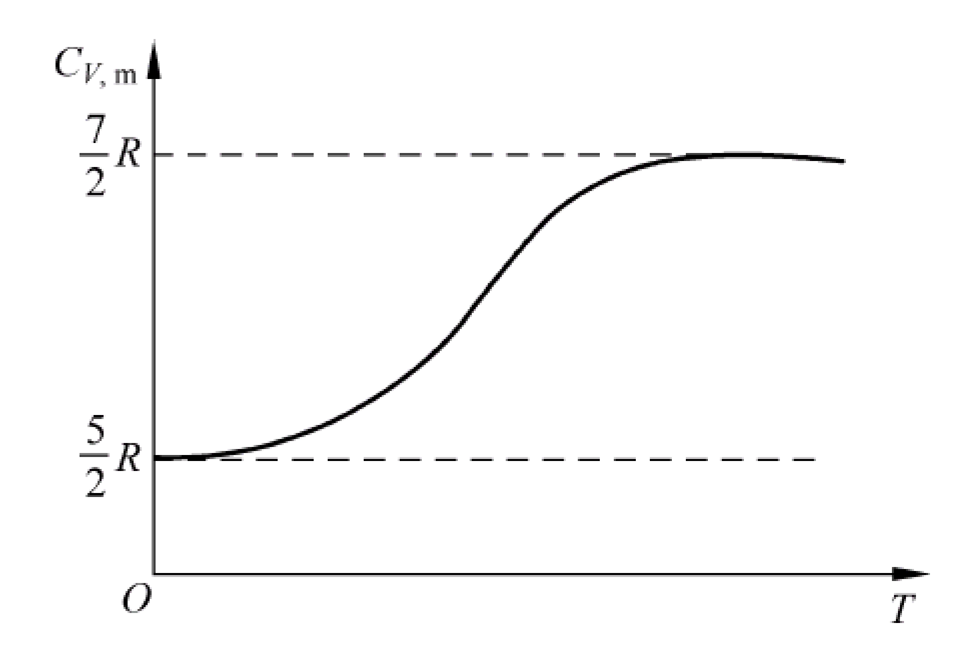


图 4-7 双原子理想气体的热容与温度的关系

(1) 双原子理想气体的热容与 T 有关,即 $C_{V,\mathrm{m}}=f(T)$。

(2) 在温度较低时,$C_{V,\mathrm{m}}$ 近似等于常数 $(5/2)R$,这就属于在第一定律中所指的情况。

(3) 在温度很高时,$C_{V,\mathrm{m}}$ 近似等于常数 $(7/2)R$。当允许这种近似时,温度已很高很高,$T \gg \theta_v$,一般物理化学过程并不涉及这种情况。

4.9 统计熵

以前我们讨论的规定熵,是以第三定律为基础,通过量热测定热容及相变热数据来计算的熵值。因此,用这种方法得到的熵值也称做量热熵。

在统计热力学中,熵值由公式

$$S = k\ln\frac{q'^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{V,N}$$

给出,称为统计熵。为了计算统计熵,有如下定义:

平动熵

$$S_t = k\ln\frac{q_t^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}$$

转动熵

$$S_r = k\ln q_r^N + NkT\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N}$$

振动熵

$$S_v = k\ln q'^N_v + NkT\left(\frac{\partial \ln q'_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

电子运动熵

$$S_e = k\ln q'^N_e + NkT\left(\frac{\partial \ln q'_e}{\partial T}\right)_{V,N}$$

核运动熵

$$S_n = k\ln q'^N_n + NkT\left(\frac{\partial \ln q'_n}{\partial T}\right)_{V,N}$$

根据配分函数的析因子性质，不难得到

$$S = S_t + S_r + S_v + S_e + S_n \tag{4-80}$$

即各种运动对于熵均有独立的贡献，系统的熵等于各种运动对熵贡献之加和。

任何一种气体在状态(T,p)时的规定熵等于该状态的熵与$(0\text{K},p)$时熵之差，即$S(T,p)-S(0\text{K},p)$。这两个状态时电子和核的运动状态相同，均处于基态，因此我们只需计算S_t，S_r和S_v。

4.9.1　平动熵

$$\begin{aligned}
S_t &= k\ln\frac{q_t^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} \\
&= k\ln\frac{q_t^N}{N!} + NkT\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V\right)\right]\right\}_{V,N} \\
&= k(N\ln q_t - N\ln N + N) + NkT\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{T} \\
&= Nk\ln q_t - Nk\ln N + \frac{5}{2}Nk \\
&= Nk\left(\ln\frac{q_t}{N} + \frac{5}{2}\right)
\end{aligned}$$

$$S_t = Nk\left\{\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{V}{N}\right] + \frac{5}{2}\right\}$$

或

$$S_t = Nk\left\{\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3}V_m\right] + \frac{5}{2}\right\} \tag{4-81}$$

我们可借助平动熵的公式(4-81)讨论熵函数的一般特性，从而将热力学中的结论在更高层次上深化。

(1) 由于$S_t \propto N$，说明熵是容量性质。当系统中有 1mol 气体时，则式(4-81)具体化为

$$S_{t,m}=R\left\{\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3}V_m\right]+\frac{5}{2}\right\} \tag{4-82}$$

此式称做 Sacker-Tetrode 方程,用于求理想气体的摩尔平动熵。

(2) 熵与温度的关系:T 升高,S_t 值变大,熵值增加。

(3) 熵与体积的关系:V 增大,S_t 值变大,熵值增加。

(4) 熵与分子质量的关系:分子质量越大,熵值越大。这是因为,分子质量越大,$\Delta\varepsilon_t$ 越小,分子可能占用的能级增多。

(5) 设 1mol 单原子理想气体 Ar 由状态 1(T_1,V_1)变化到状态 2(T_2,V_2),由公式(4-82):

$$\Delta S_t=S_{t,2}-S_{t,1}=\frac{3}{2}nR\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

若用热力学方法计算此过程的 ΔS,则通过设计可逆途径:

$$\mathrm{Ar}(T_1,V_1)\xrightarrow{\Delta S}\mathrm{Ar}(T_2,V_2)$$

Ⅰ: $\mathrm{Ar}(T_1,V_1)\rightarrow\mathrm{Ar}(T_2,V_1)$　Ⅱ: $\mathrm{Ar}(T_2,V_1)\rightarrow\mathrm{Ar}(T_2,V_2)$

$$\begin{aligned}\Delta S&=\Delta S_{\mathrm{I}}+\Delta S_{\mathrm{II}}\\&=nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{V_2}{V_1}\\&=\frac{3}{2}nR\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

可见,两种计算方法所得结果相同。

例 4-4　计算 Ar(g)在 87.3K,101325Pa 时的摩尔熵值。已知用量热法实验测得的 $S_m^\ominus(87.3\mathrm{K})=129.1\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。

解:

$$m=\frac{M}{L}=\frac{39.948\times10^{-3}}{6.023\times10^{23}}\mathrm{kg}=6.633\times10^{-26}\mathrm{kg}$$

$$V_m=\frac{RT}{p^\ominus}=\frac{8.314\times87.3}{101325}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}=0.00716\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

因为氩气为单原子理想气体,所以 $S_m^\ominus=S_{t,m}^\ominus$。据 Sacker-Tetrode 方程:

$$\begin{aligned}S_m^\ominus(87.3\mathrm{K})&=R\left\{\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3}V_m\right]+\frac{5}{2}\right\}\\&=8.314\times\left\{\ln\left[\frac{(2\times3.142\times6.633\times10^{-26}\times1.3806\times10^{-23}\times87.3)^{3/2}}{6.023\times10^{23}\times(6.6262\times10^{-34})^3}\right.\right.\\&\quad\left.\left.\times0.00716\right]+2.5\right\}\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\\&=129.23\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

与实验结果(即量热熵)相符合。

4.9.2　转动熵

$$S_r = k\ln q_r^N + NkT\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N}$$
$$= k\ln q_r^N + NkT\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right)\right]_{V,N}$$
$$= Nk\ln q_r + Nk = Nk(\ln q_r + 1)$$

即

$$S_r = Nk\left(\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} + 1\right) \tag{4-83}$$

$$S_{r,m} = R\left(\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} + 1\right) \tag{4-84}$$

可见，转动熵随转动惯量及温度的增大而增大。

4.9.3　振动熵

$$S_v = k\ln q'^N_v + NkT\left(\frac{\partial \ln q'_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$
$$= k\ln\left(\frac{1}{1-\exp(-\theta_v/T)}\right)^N + NkT\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\ln\frac{1}{1-\exp(-\theta_v/T)}\right)\right]_{V,N}$$
$$= Nk\left(\ln\frac{1}{1-\exp(-\theta_v/T)} + \frac{T\exp(-\theta_v/T)\cdot\theta_v/T^2}{1-\exp(-\theta_v/T)}\right)$$

即

$$S_v = Nk\left[\frac{\theta_v/T}{\exp(\theta_v/T)-1} - \ln[1-\exp(-\theta_v/T)]\right] \tag{4-85}$$

$$S_{v,m} = R\left[\frac{\theta_v/T}{\exp(\theta_v/T)-1} - \ln[1-\exp(-\theta_v/T)]\right] \tag{4-86}$$

例 4-5　试计算 N_2 在 298.2K，101325Pa 时的摩尔熵。已知 $M=28.01\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，$\theta_r=2.68\mathrm{K}$，$\theta_v=3340\mathrm{K}$。

解：

$$m = \frac{M}{L} = \frac{28.01\times10^{-3}}{6.023\times10^{23}}\mathrm{kg} = 4.651\times10^{-26}\mathrm{kg}$$

$$V_m = \frac{8.314\times298.2}{101325}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 0.02447\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

$$S_{t,m} = R\left\{\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3}V_m\right] + \frac{5}{2}\right\}$$
$$= 8.314\times\left\{\ln\left[\frac{(2\times3.142\times4.651\times10^{-26}\times1.3806\times10^{-23}\times298.2)^{3/2}}{6.023\times10^{23}\times6.6262^3\times10^{-102}}\right.\right.$$
$$\left.\left.\times0.02447\right] + 2.5\right\}\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$= 150.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{r,m}} = R\left[\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}+1\right] = R\left[\ln\frac{T}{\sigma\theta_{\text{r}}}+1\right]$$

$$= 8.314\left[\ln\frac{298.2}{2\times 2.68}+1\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 41.73\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{\text{v,m}} = R\left\{\frac{\theta_{\text{v}}/T}{\exp(\theta_{\text{v}}/T)-1}-\ln[1-\exp(-\theta_{\text{v}}/T)]\right\}$$

$$= 8.314\times\left\{\frac{3340/298.2}{\exp(3340/298.2)-1}-\ln[1-\exp(-3340/298.2)]\right\}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 1.387\times 10^{-3}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

可见与平动熵和转动熵相比,振动熵可忽略不计:

$$S_{\text{m}} = S_{\text{t,m}} + S_{\text{r,m}} + S_{\text{v,m}}$$

$$= (150.31+41.73)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 192.04\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

而量热熵为 $191.46\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$。

为了便于比较,将 298.15K,101325Pa 时某些气体的统计熵(S_{sta})与量热熵(S_{cal})列于表 4-5 中。可见,对于大多数气体,统计熵与量热熵能较好地符合。

表 4-5　298.15K,101325Pa 时一些气体的统计熵与量热熵

气　体	Ne	O_2	H_2S	CO_2	CH_4	CO	NO
$S_{\text{sta}}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})$	146.24	205.19	205.74	213.69	186.70	197.95	211.01
$S_{\text{cal}}/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})$	146.69	205.40	205.44	213.85	186.03	193.39	207.95

习题

4-1　(1) 有三个穿黄色、两个穿灰色、一个穿蓝色制服的人一起排队,问有多少种可能的队形?

(2) 若穿黄色制服的人有三种徽章可任取一种佩戴,穿灰色的可有两种徽章,而穿蓝色的可有四种徽章,问有多少种可能的队形?

4-2　在公园的猴舍里陈列着三只猴和两只长臂猿,猴子有红、绿两种帽子可任戴一种,而长臂猿可在黄、灰和黑三种中选戴一种,问陈列时可出现几种不同的情况?

4-3　已知三维平动子的能级公式为

$$\varepsilon_{\text{t}} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

问当$(n_x^2+n_y^2+n_z^2)=9$ 和 36 时,能级的简并度各为多少?在这两个能级之间(包括这两个能级),共有多少个平动运动状态?

4-4　若取双原子分子的转动惯量 $I=10\times 10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2$,则其第三与第四转动能级的能量间隔 $\Delta\varepsilon_{\text{r}}$ 等于多少?

4-5　设有一个粒子系统由三个线性谐振子组成,系统的能量为$(11/2)h\nu$,三个振子分别绕定点 a,b,c 振动,求各种分布的能级分布数和微观状态数以及粒子系统的总微观状

态数。

4-6　一个系统中有四个可分辨的粒子，这些粒子许可的能级有 $\varepsilon_0=0$，$\varepsilon_1=\omega$，$\varepsilon_2=2\omega$，$\varepsilon_3=3\omega$，其中 ω 为某种能量单位。当系统的总能量为 2ω 时，试计算：

(1) 若各能级非简并，则系统可能的微观状态数为多少？

(2) 如果各能级的简并度为 $g_0=2$，$g_1=3$，$g_2=3$，则系统可能的微观状态数又为多少？

4-7　设有 6 个可辨粒子分配于三个能级 ε_0，ε_1，ε_2，其中 $n_0=3$，$n_1=2$，$n_2=1$。

(1) 若不考虑能级的简并度，可能的微观状态数为多少？

(2) 若各能级的简并度分别为 $g_0=4$，$g_1=3$，$g_2=1$，可能的微观状态数又为多少？

(3) 若粒子不可分辨，问题(1)和(2)应如何考虑，可能的微观状态数各为多少？

4-8　已知函数 $f=x^2+y^2$，求满足方程 $2x-y=3$ 且使函数 f 为极值时的 x，y 值。

4-9　设有一个由五个矩形围成的没有顶面的铁皮桶，其体积 $V=abc=2000\text{cm}^2$，式中 a，b，c 分别为桶的长、宽、高。已知 $c=20\text{cm}$，求当铁皮面积 $A=ab+2bc+2ac$ 为最小时，铁桶的长和宽各为多少？

4-10　设有一个圆柱形铁皮桶，体积为

$$V=\pi R^2L=1000\text{cm}^3$$

铁皮面积为 $A=2\pi R^2+2\pi RL$，试问当铁皮面积为最小时，圆柱半径 R 和高 L 之间有何关系？并计算至少需要消耗多大面积的铁皮？

4-11　试证明，对定域子系，Boltzmann 分布的微观状态数公式为

$$\ln t=\ln[q^N\exp(U/kT)]$$

其中 q 是分子配分函数，$U=\sum n_i\varepsilon_i$ 。并证明零点能的选择不影响上式的成立。

4-12　用量热法测得的 CO 气体熵值与统计热力学的计算结果不一致，这是由于在 0K 时 CO 分子在其晶体中有两种可能的取向(CO 或 OC)，因此不符合热力学第三定律，即 0K 时标准熵值不为零。试计算 CO 晶体在 0K 时的摩尔熵。

4-13　证明对于离域子系，最可几分布的分布数也是

$$n_i^*=\frac{N}{q}g_i\exp(-\varepsilon_i/kT)$$

4-14　当热力学系统的熵值增加 $0.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 时，系统的微观状态数要增加多少倍？

4-15　一氧化氮晶体是由生成二聚物的 N_2O_2 分子组成，该分子在晶格中可以有两种随机的取向，试计算 1mol NO 在 0K 时的熵值。

```
N—O       O—N
|   |  和  |   |
O—N       N—O
```

4-16　HCl 分子的振动能级间隔是 $5.94\times10^{-20}\text{J}$，计算在 298.2K 时，某一能级与其较低一能级上分子数的比值。对于 I_2 分子，振动能级间隔是 $0.43\times10^{-20}\text{J}$，试作同样的计算(已知振动能级均为非简并的)。

4-17　某分子的两个能级的能量分别为 $\varepsilon_1=6.1\times10^{-21}\text{J}$，$\varepsilon_2=8.4\times10^{-21}\text{J}$，相应的简并度 $g_1=3$，$g_2=5$，在由该分子组成的系统中，试分别计算下列条件下的分布数之比 n_1/n_2。

(1) 温度为 300K；

(2) 温度为 3000K。

4-18　某系统的第一电子激发态能量比基态高 $400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，而且这两个能级都是非

简并的，计算分配于此激发态的分子数占总分子数10%时温度应为多高？

4-19　试证明，对于理想气体熵也可以表达为

$$S = Nk\ln\frac{q}{N} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{p,N}$$

因此焓也可以表示为

$$H = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{p,N}$$

4-20　在通常情况下，电子运动能级间隔 $\Delta\varepsilon^e = 100kT$，求相应的Boltzmann因子 $\exp(-\Delta\varepsilon^e/kT)$。若选择 $\varepsilon_0^e = 0$，能级简并度为 g_0^e，求电子运动配分函数 q'_e。

4-21　证明1mol理想气体：

(1) $G_m = -RT\ln\dfrac{q'}{N} + U_m(0K)$

(2) $H_m = RT^2\left(\dfrac{\partial \ln q'}{\partial T}\right)_{p,N} + U_m(0K)$

4-22　根据公式 $q'_v = \dfrac{1}{1-\exp(-hc\tilde{\nu}/kT)}$ 计算 N_2 在300K及1000K时的振动配分函数，式中波数 $\tilde{\nu} = 236000\text{m}^{-1}$。并计算 N_2 在300K时，在振动能级 v 为0和1时的粒子分布分数 n_i/N。

4-23　求算298.2K，101325Pa时，1mol NO气体中分子的平动配分函数 q_t 及平动熵值。

4-24　证明理想气体分子的平动配分函数可写作

$$q_t = 1.879 \times 10^{26} \times (M_r\{T\})^{3/2} \times \{V\}$$

式中 M_r 为理想气体的相对分子质量；$\{T\}$，$\{V\}$ 分别为理想气体的温度和体积的数值。

4-25　试证明，对理想气体，摩尔平动熵可表示为

$$S_{t,m} = \frac{5}{2}R\ln\{T\} - R\ln\{p\} + \frac{3}{2}R\ln M_r + 86.14\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$$

式中 T，p 分别为理想气体的温度和压力，M_r 为相对分子质量。计算298.2K，101325Pa时氖的摩尔平动熵，并与实验值 $146.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 比较。

4-26　证明无结构理想气体在任何温度区间内，当温度变化相同，压力保持不变时的熵变是体积保持不变时熵变的5/3倍。

4-27　计算 H_2，N_2 和NO分子在300K时的转动配分函数 q_r。这个值的物理意义是什么？q_r 有没有量纲？(所需数据请自己查阅。)

4-28　已知HBr分子在转动基态上的平均核间距离 $r = 1.414 \times 10^{-10}\text{m}$，求HBr分子的转动惯量、转动特征温度、298K时的转动配分函数以及HBr气体的摩尔转动熵。

4-29　证明，双原子分子的转动熵可表示为

$$S_{r,m} = R(\ln\{I\} + \ln\{T\} - \ln\sigma + B)$$

其中 B 为常数。已知SI单位制中转动惯量 I 的单位为 $\text{kg}\cdot\text{m}^2$，试求 B 的值。

4-30　证明分子振动对系统摩尔内能的贡献为

$$[U_m - U_m(0K)]_v = \frac{RTx}{\exp(x) - 1}$$

其中 $x = h\nu/kT$。

4-31　已知 CO 分子的基态振动波数 $\bar{\nu}=\nu/c=216800\mathrm{m}^{-1}$，求 CO 分子的振动特征温度、298.2K 时的振动配分函数 q_{v} 和 q'_{v} 以及该气体的摩尔振动熵值。

4-32　从熵的统计意义定性判断下列过程中系统的熵变情况：

(1) 水蒸气冷凝成水；

(2) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$；

(3) 乙烯聚合成聚乙烯；

(4) 气体在催化剂上吸附。

第 5 章　溶液热力学

在生产、科研及人类的生活中，溶液是广泛存在的，是大家所十分熟悉的对象。本章中我们将讨论热力学对于溶液系统的应用，通过引入一个重要概念——化学势，来讨论溶液的性质。另外，介绍物质标准状态的选择以及处理溶液问题的方法。

5.1　溶液的特点及组成表示法

5.1.1　溶液的特点

两种或两种以上的物质相混合，如果每一种物质都以分子、原子或离子的形式分散到其他物质当中，则这样的混合物便构成溶液。由于组成溶液的物质以分子分散程度相互混合，所以溶液的性质均匀，任何溶液都是多组分均相系统。气体混合物是气态溶液，有时在一定条件下多种不同的固体(例如 Au 和 Ag)也可构成溶液，这种固态溶液称为固溶体。本章讨论的溶液是液态溶液，主要讨论非电解质溶液。关于电解质溶液，以后将专门讨论。

作为由多种物质构成的均相系统，溶液的组成能够在一定范围内变化。因此，溶液是组成可变的系统。

为了方便，我们将溶液中的一种物质叫做溶剂，通常用 A 表示，而将其他物质叫做溶质，用 B 表示。溶剂和溶质只是一种人为的区分，有时两者并无严格界限。对于气体或固体溶于某液体构成的溶液，习惯上将液体叫做溶剂，而将溶于其中的气体或固体叫做溶质；如果是两种液体构成的溶液，则称其中量多的液体叫溶剂，量少的液体叫溶质。

5.1.2　溶液组成的习惯表示方法

溶液的组成(也常称为浓度)是溶液系统的状态函数，是描述溶液的重要变量之一。溶液组成的表示方法很多，最常用的有以下四种：

(1) 摩尔分数(也称物质的量分数)　溶液中物质 B 的摩尔分数定义为

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \tag{5-1}$$

此式中 B 不仅指溶质，而代表溶液中的任一物质。显然

$$\sum_B x_B = 1 \tag{5-2}$$

(2) 质量摩尔浓度　溶液的质量摩尔浓度是指 1kg 溶剂中所溶解的溶质 B 的物质的量：

$$b_B = \frac{n_B}{n_A M_A} \tag{5-3}$$

其中 M_A 是溶剂 A 的摩尔质量，单位 $kg \cdot mol^{-1}$，所以质量摩尔浓度 b_B 的单位为 $mol \cdot kg^{-1}$。

（3）物质的量浓度　物质 B 的物质的量浓度是指 $1m^3$ 溶液中所含 B 的物质的量：

$$c_B = \frac{n_B}{V} \tag{5-4}$$

式中 V 是溶液的体积，单位用 m^3，所以物质的量浓度 c_B 的单位为 $mol \cdot m^{-3}$。

（4）质量分数　物质 B 的质量分数是指溶液中所含 B 的质量与溶液的总质量之比：

$$w_B = \frac{m_B}{\sum_B m_B} \tag{5-5}$$

$$\sum_B w_B = 1 \tag{5-6}$$

浓度是溶液系统的强度性质，与溶液的量无关，这为同一溶液中各种不同标度的浓度之间进行换算提供了方便，只要取合适量的溶液就可进行简捷换算。

例 5-1　（1）试求 $x_B=0.0177$ 的乙醇水溶液的质量摩尔浓度 b_B；（2）已知乙醇质量分数为 4.4%的溶液的密度 $\rho=992kg \cdot m^{-3}$，试求此水溶液的 c_B。

解：（1）取 1mol 溶液，则其中含 B（即 C_2H_5OH）和 A（即 H_2O）分别为 0.0177mol 和 0.9823mol，则

$$\begin{aligned} b_B &= \frac{0.0177mol}{0.9823mol \cdot M_A} \\ &= \frac{0.0177}{0.9823 \times (18 \times 10^{-3})} mol \cdot kg^{-1} = 1mol \cdot kg^{-1} \end{aligned}$$

（2）取 100g 溶液，则其中含 B 为（4.4/46）mol，溶液体积为 $(0.1/992)m^3$，得

$$c_B = \frac{4.4/46}{0.1/992} mol \cdot m^{-3} = 948mol \cdot m^{-3}$$

当溶液很稀时，$n_A+n_B \approx n_A$，$n_B/n_A \approx x_B$，$\rho \approx \rho_A^*$，其中 ρ 和 ρ_A^* 分别代表溶液的密度和纯溶剂的密度，于是

$$b_B = \frac{n_B}{n_A M_A} \approx \frac{1}{M_A} x_B$$

$$c_B = \frac{n_B}{(n_B M_B + n_A M_A)/\rho} \approx \frac{n_B \rho_A^*}{n_A M_A} \approx \frac{\rho_A^*}{M_A} x_B$$

$$w_B = \frac{n_B M_B}{n_B M_B + n_A M_A} \approx \frac{n_B M_B}{n_A M_A} \approx \frac{M_B}{M_A} x_B$$

可见，在很稀的溶液中，各种浓度都与 x_B 成正比，即各种浓度之间成正比关系。

5.2　偏摩尔量

5.2.1　质点数目可变系统的状态描述

敞开系统是质点数目可变的系统，$dn_B \neq 0$。封闭系统，通过以下过程也会使质点数目发生变化：①相变。虽然整个系统不与环境变换物质，但对于一个具体的相，物质的量却是改

变的。例如,在相变过程中,有 2mol 的物质 B 由 α 相进入 β 相,则此过程 α 相减少了 2mol B,而 β 相增加了 2mol B。由于热力学是宏观科学,只注意系统的初末状态,于是这一过程可以这样解释:有 2mol 物质 B 由 α 相(系统的一部分)传给环境,同时有 2mol 物质 B 从环境进入系统的 β 相中,因此,有相变的封闭系统相当于敞开系统;②化学变化。化学变化会使系统的组成发生变化。例如,系统中发生 1mol 反应 $2NH_3(g) \longrightarrow 3H_2(g) + N_2(g)$,从宏观上可作如下解释:在上述过程中,有 2mol NH_3 由系统传给环境,同时有 3mol H_2 和 1mol N_2 从环境进入系统,即有化学反应发生的系统相当于敞开系统。由此看来,组成改变实际上是质点数目改变,所以组成改变的封闭系统其状态的描述方法与敞开系统相同,即应该将 n_B 作为变量。

溶液是组成可以变化的系统,其容量性质不仅决定于 T 和 p,而且还决定于溶液中各物质的量。这一点与以前我们讨论的组成固定系统不同。1mol $H_2O(l)$的体积可描述为

$$V = V(T, p)$$

但对由 $H_2O(l)$和 $C_2H_5OH(l)$组成的 1mol 溶液,则必须描述为

$$V = V[T, p, n(H_2O), n(C_2H_5OH)]$$

这一点是不难理解的。例如 0.1mol H_2O+0.9mol C_2H_5OH 与 0.5mol H_2O+0.5mol C_2H_5OH 同样都是 1mol 溶液,但体积不同。其他容量性质也是如此。

一般来说,对于一个多组分均相系统,它的任一个容量性质 Z 应该描述为

$$Z = f(T, p, n_B, n_C, \cdots) \tag{5-7}$$

其中 $n_B, n_C, \cdots$分别为物质 B,C,…的物质的量。如果系统中共有 k 种物质,则式(5-7)中共有$(k+2)$个独立变量。例如由物质 A 和 B 构成的溶液系统,式(5-7)为

$$Z = f(T, p, n_A, n_B)$$

对于一个含有 k 种物质的均相系统,其强度性质固然可以用式(5-7)中的各变量描述,但由于强度性质与系统中所含物质的量$(n_B + n_C + \cdots)$无关,所以通常选浓度为自变量,例如溶液的密度描述为

$$\rho = \rho(T, p, x_B, x_C, \cdots) \tag{5-8}$$

由于其中 $x_B, x_C, \cdots$诸量满足归一化条件,它们只有$(k-1)$个是独立的,所以函数 ρ 中共包括有$(k+1)$个独自变量。也就是说,对于由 k 种物质构成的多组分均相系统,强度性质用$(k+1)$个独立变量描述。例如由物质 A 和 B 构成的溶液系统,其任意强度性质 Y 应该描述为

$$Y = f(T, p, x_B)$$

或

$$Y = f(T, p, x_A)$$

5.2.2　偏摩尔量

对多组分均相系统,常用到的容量性质有 U, H, S, A, G, V 等,下面我们以 V 为例进行讨论。据式(5-7)

$$V = V(T, p, n_B, n_C, \cdots)$$

所以 V 的微分为

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C, \cdots} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C, \cdots} \mathrm{d}p + \sum_B \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C, \cdots} \mathrm{d}n_B$$

在等温等压条件下,变为

$$\mathrm{d}V = \sum_{\mathrm{B}} \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C}},\cdots} \mathrm{d}n_{\mathrm{B}}$$

此式的意义是,在等温等压条件下,当组成发生微小变化时所引起系统体积的变化。

为了方便,我们定义

$$V_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C}},\cdots} \tag{5-9}$$

V_{B} 称为系统中物质 B 的偏摩尔体积。它的物理意义是:在等温等压下往巨大均相系统中单独加入 1mol 物质 B 时系统体积的变化。这里所说“巨大均相系统”是指 1mol B 的加入不致使系统的浓度发生变化,因此 V_{B} 也可理解为,在处于一定温度、压力和浓度的溶液中,1mol 物质 B 对于溶液体积的贡献。应该说明,在一般情况下,V_{B} 不等于纯 B 的摩尔体积 $V_{\mathrm{m,B}}$。

定义式(5-9)中,导函数的下标是 $T,p,n_{\mathrm{C}},\cdots$,若改变下标,则不是偏摩尔体积。由此式不难看出 V_{B} 是状态函数。由于 V 是系统中物质的量的一次齐函数,所以 V_{B} 是物质的量的 0 次齐函数,即 V_{B} 是系统的强度性质,因而 V_{B} 与系统的大小无关,只决定于系统的温度、压力和浓度,即

$$V_{\mathrm{B}} = V_{\mathrm{B}}(T,p,x_{\mathrm{B}},x_{\mathrm{C}},\cdots)$$

由此看来,V_{B} 是溶液的性质,而 $V_{\mathrm{m,B}}$是纯 B 的性质,因此二者不可混为一谈。

对于纯物质 B,偏摩尔体积等于摩尔体积,即

$$V_{\mathrm{B}}^{*} = V_{\mathrm{m,B}} \tag{5-10}$$

这里符号“*”表示纯物质。

对于溶液,在 x_{B} 值较高的范围内,V_{B} 随溶液中 B 含量的提高越来越接近 $V_{\mathrm{m,B}}$,因而在不太浓的溶液中溶剂 A 的偏摩尔体积可以用其摩尔体积来近似,即

$$V_{\mathrm{A}} \approx V_{\mathrm{m,A}} \tag{5-11}$$

除偏摩尔体积以外,均相系统的其他容量性质都有相应的偏摩尔量,例如:

偏摩尔内能

$$U_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C}},\cdots}$$

偏摩尔焓

$$H_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C}},\cdots}$$

偏摩尔熵

$$S_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C}},\cdots}$$

偏摩尔 Helmholtz 函数

$$A_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C}},\cdots}$$

偏摩尔 Gibbs 函数

$$G_{\mathrm{B}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C}},\cdots}$$

等等。上面对于偏摩尔体积的讨论，同样适用于其他偏摩尔量。偏摩尔量是研究多组分系统的重要热力学量，对它们的定义必须有确切的认识，切不可把任意一个对物质的量的偏导数随意当做偏摩尔量。

5.2.3　偏摩尔量的集合公式

一般说来，除质量及物质的量以外，溶液的某个容量性质不等于纯态的溶剂和溶质的该性质之和。如图 5-1，在指定的温度 T 和压力 p 下，纯溶剂的体积是 $V^*(\mathrm{A},T,p)$，纯溶质的体积是 $V^*(\mathrm{B},T,p)$，混合后溶液的体积是 $V(\mathrm{sln},T,p)$，其中符号“sln”代表溶液，则

$$V(\mathrm{sln},T,p) \neq V^*(\mathrm{A},T,p) + V^*(\mathrm{B},T,p)$$

即

$$\Delta_{\mathrm{mix}}V \neq 0$$

实验表明，298.15K，101325Pa 下将 100mL 水与 100mL 乙醇相混合，得到的溶液不是 200mL 而是 190mL。这是由于混合后水分子和乙醇分子间的相互作用与混合前同种分子间的相互作用不同，使得水和乙醇对于溶液体积的贡献与它们纯态时的体积不同所造成的。

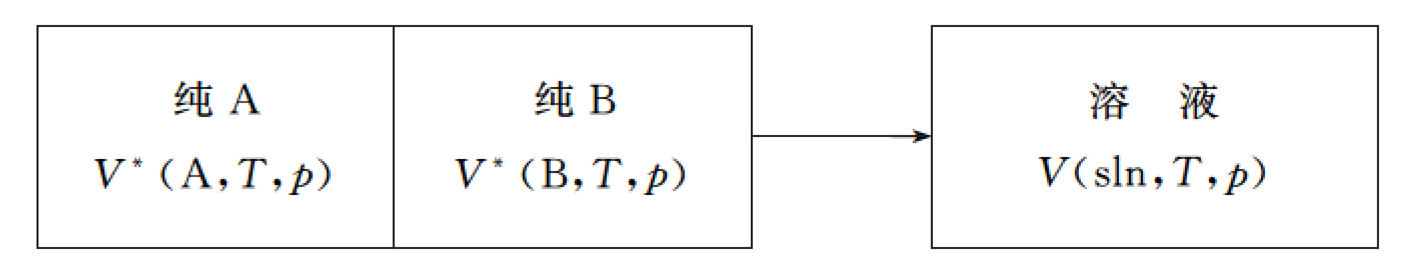


图 5-1　溶液的体积不等于纯态溶剂与纯态溶质体积之和

由此看来，将一定量的物质 B 加入溶液中，溶液某容量性质的变化并不等于所加入物质 B 的该性质。在加入之前，每个 B 的分子只受到周围 B 分子的相互作用，平均为 $f_{\mathrm{B-B}}$，在溶液中 B 分子主要受到溶剂分子的包围，B 分子与周围溶剂分子的相互作用平均为 $f_{\mathrm{B-A}}$。如果 $f_{\mathrm{B-B}} \neq f_{\mathrm{B-A}}$，就造成物质 B 对于溶液某容量性质（如 U）的贡献与纯 B 的该性质不同。

在理想气体混合物中，由于分子间无相互作用，除体积以外，其他容量性质都可以按照组分进行加和。例如，混合气体的内能等于其中各种气体的内能相加，混合气体的熵等于其中各种气体的熵相加。如图 5-2 所示，其中 p_{A} 和 p_{B} 分别为混合气体中 A 和 B 的分压，则

A(g)+B(g)
T
$p=p_{\mathrm{A}}+p_{\mathrm{B}}$

图 5-2　理想气体混合物的容量性质可以按组分加和

$$U = U(\mathrm{A},T,p_{\mathrm{A}}) + U(\mathrm{B},T,p_{\mathrm{B}})$$

$$S = S(\mathrm{A},T,p_{\mathrm{A}}) + S(\mathrm{B},T,p_{\mathrm{B}})$$

但是，对于实际气体混合物和溶液却不能按照组分这样加和。

在温度和压力固定的条件下，溶液的体积

$$V = V(n_{\mathrm{B}}, n_{\mathrm{C}}, \cdots)$$

因为 V 是容量性质，所以这个函数是一次齐函数。根据齐函数 Euler 定理，得

$$n_{\mathrm{B}}\left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{C}},\cdots} + n_{\mathrm{C}}\left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{C}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{B}},\cdots} + \cdots = 1 \cdot V$$

即

$$\sum_{\mathrm{B}} n_{\mathrm{B}} V_{\mathrm{B}} = V \tag{5-12}$$

此式称为偏摩尔体积的集合公式。其中 $n_B V_B$ 代表溶液中物质 B 对于溶液体积的贡献。这就表明,溶液的体积等于溶液中各种物质对于溶液体积贡献的集合。每一种物质对于溶液的体积贡献不等于它单独存在(即纯态)时的体积。

其他偏摩尔量都有相应的集合公式,例如 $\sum_B n_B U_B = U$, $\sum_B n_B H_B = H$, $\sum_B n_B S_B = S$, $\sum_B n_B A_B = A$, $\sum_B n_B G_B = G$ 等。集合公式是任意均相系统处在平衡状态时所服从的关系,因此它们是状态方程。

5.2.4　Gibbs-Duhem 公式

溶液的任一个容量性质 Z 可表示为 $Z=Z(T,p,n_B,n_C,\cdots)$,则

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_C,\cdots} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n_B,n_C,\cdots} dp + \sum_B Z_B dn_B \tag{5-13}$$

其中 Z_B 为物质 B 的偏摩尔量。

另外,由集合公式 $Z=\sum_B n_B Z_B$ 两端微分得

$$dZ = \sum_B n_B dZ_B + \sum_B Z_B dn_B \tag{5-14}$$

比较式(5-13)和式(5-14)得

$$\sum_B n_B dZ_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_C,\cdots} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n_B,n_C,\cdots} dp$$

此式称做 Gibbs-Duhem 公式。将其应用于等温等压过程,则

$$\sum_B n_B dZ_B = 0 \tag{5-15}$$

式(5-15)是等温等压条件下的 Gibbs-Duhem 公式。它是在等温等压条件下溶液组成变化过程中应遵守的关系式。它具体描述溶液中各种物质偏摩尔量之间的关系。此式表明,对于只有一种溶质的溶液(也称二元溶液),两个偏摩尔量具有相关性,只要知道了一个,就可以求出另一个。

对于二元溶液,式(5-15)为

$$n_A dZ_A + n_B dZ_B = 0 \tag{5-16}$$

两端同除以(n_A+n_B),得

$$x_A dZ_A + x_B dZ_B = 0 \tag{5-17}$$

式(5-17)两端除以 dx_A,得

$$x_A \left(\frac{\partial Z_A}{\partial x_A}\right)_{T,p} + x_B \left(\frac{\partial Z_B}{\partial x_A}\right)_{T,p} = 0 \tag{5-18}$$

式(5-17)两端除以 dx_B,得

$$x_A \left(\frac{\partial Z_A}{\partial x_B}\right)_{T,p} + x_B \left(\frac{\partial Z_B}{\partial x_B}\right)_{T,p} = 0 \tag{5-19}$$

式(5-16)~式(5-19)都称做二元溶液的 Gibbs-Duhem 公式,它们是研究二元溶液中溶剂和溶质相互关系的依据。

*5.2.5 偏摩尔量的测量

溶液的有些偏摩尔量可以由实验测量,下面以二元溶液的偏摩尔体积为例简单讨论偏摩尔量的测量与计算。

因为溶液中只有溶剂 A 和一种溶质 B,因而溶液中溶质的偏摩尔体积可表示为

$$V_B = V_B(T, p, x_B)$$

或

$$V_B = f(T, p, b_B)$$

因此,在常温常压下,只需通过实验,将偏摩尔体积表示成浓度的函数。一般有下列两种方法。

1. 斜率法

向固定量的溶剂中逐次加入定量的溶质,分别测量各种不同浓度溶液的体积 V。将实验结果绘成曲线,如图 5-3 所示,其中 n_B 是溶液中所含溶质 B 的物质的量。曲线上任意一点的斜率 $(\partial V/\partial n_B)_{T,p,n_A}$ 即是该点溶液中的 V_B,然后,再将各点的 V_B 对浓度绘图就可得到 V_B-b_B 关系。

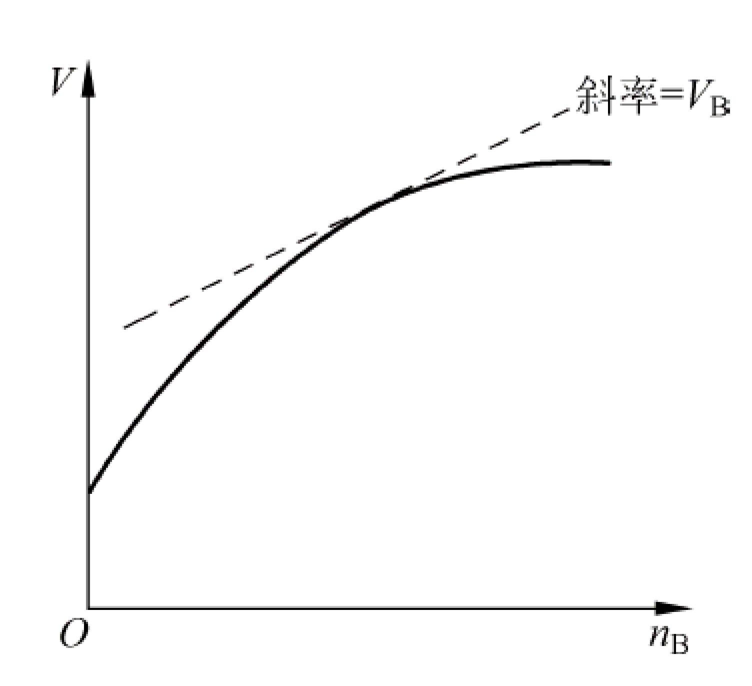


图 5-3 在等温等压和相同 n_A 的条件下溶液体积与 n_B 的关系

如果溶剂 A 的质量固定为 1kg,则溶液中所含的 n_B 与质量摩尔浓度 b_B 的数值相等,即 $\{n_B\}=\{b_B\}$,其中 $\{n_B\}$ 和 $\{b_B\}$ 分别代表 n_B 和 b_B 的数值。此时,在大量实验的基础上往往可以将溶液的体积与 b_B 的关系用具体的函数形式 $V=f(b_B)$ 表示出来,显然此函数的导数就是 B 的偏摩尔体积。

例 5-2 在常温常压下,含有 1kg 水的 NaCl 水溶液的体积与溶液浓度 b_B 的关系为

$$V/\text{cm}^3 = 1002.93 + 23.189 b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) + 2.197[b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})]^{3/2} - 0.178[b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})]^2$$

试求 $b_B = 0.50\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液中 NaCl 和 H_2O 的偏摩尔体积 V_B 和 V_A。

解:上述函数是等温等压和相同 n_A 条件下的实验结果,其中 $n_A = 1\text{kg}/M_A$。式中的 b_B 与 n_B 在数值上相等,所以

$$V_B/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}$$
$$= 23.189 + \frac{3}{2} \times 2.197[b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})]^{1/2} - 2 \times 0.178 b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

当 $b_B = 0.5\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时:

$$V_B = \left(23.189 + \frac{3}{2} \times 2.197 \times 0.5^{1/2} - 2 \times 0.178 \times 0.5\right)\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 25.340\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

所以

$$V_A = \frac{V - n_B V_B}{n_A}$$

由此可得 $V_A = 18.045 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$。

2. 截距法

通过实验直接绘图，同时求出 V_A 和 V_B。

为了方便起见，定义溶液的摩尔体积 $V_m = V/(n_A + n_B)$，则 V_m 可通过实验直接测定。将集合公式

$$V_m = x_A V_A + x_B V_B \tag{5-20}$$

对 x_B 微分，得

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B}\right)_{T,p} = -V_A + x_A\left(\frac{\partial V_A}{\partial x_B}\right)_{T,p} + V_B + x_B\left(\frac{\partial V_B}{\partial x_B}\right)_{T,p}$$

据式(5-19)

$$x_A\left(\frac{\partial V_A}{\partial x_B}\right)_{T,p} + x_B\left(\frac{\partial V_B}{\partial x_B}\right)_{T,p} = 0$$

代入前式得

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B}\right)_{T,p} = V_B - V_A \tag{5-21}$$

然后解式(5-20)和式(5-21)组成的联立方程组，得

$$V_A = V_m - x_B\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B}\right)_{T,p} \tag{5-22}$$

$$V_B = V_m + x_A\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B}\right)_{T,p} \tag{5-23}$$

下面讨论式(5-22)和式(5-23)如何从图上表示出来。将实验测得不同 x_B 时的 V_m 画在图 5-4 上，即曲线 CD。曲线上任意一点 O 代表任一个浓度为 x_B 的溶液，过 O 作曲线的切线交两纵轴于 E，F。直线 EF 的斜率即为 $(\partial V_m/\partial x_B)_{T,p}$。过 O 做水平直线交两纵轴于 G，H，则 AG＝BH＝V_m，OG＝x_B，OH＝$1-x_B=x_A$。

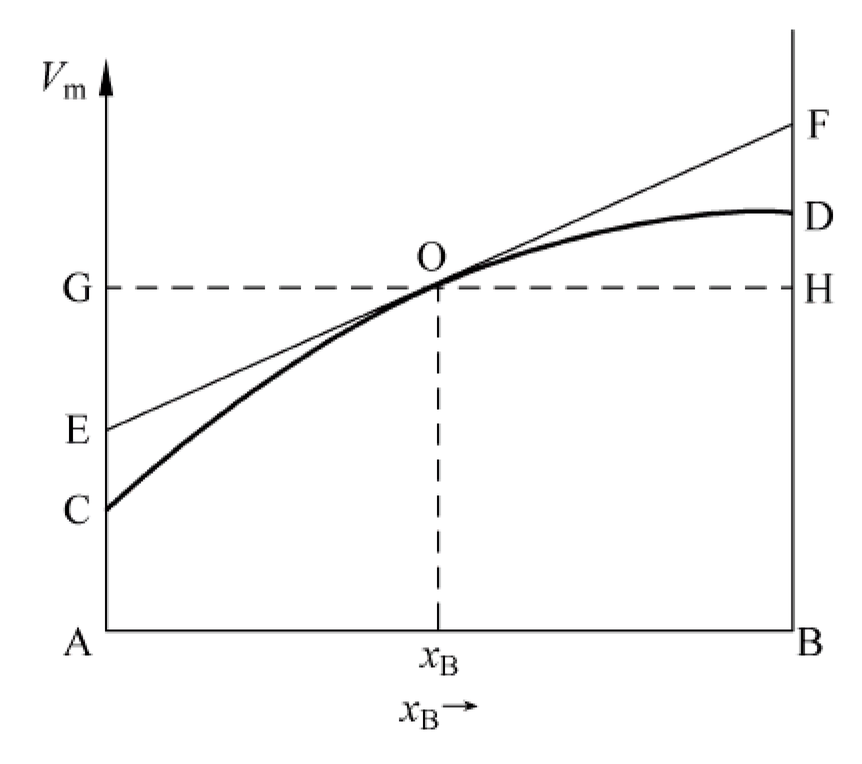


图 5-4　截距法求偏摩尔量

显然式(5-22)中的 $x_B\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B}\right)_{T,p}$＝GE，式(5-23)中的 $x_A\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B}\right)_{T,p}$＝FH，因此

$$V_A = V_m - x_B\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B}\right)_{T,p} = AG - EG = AE$$

$$V_B = V_m + x_A\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_B}\right)_{T,p} = BH + FH = BF$$

AE 和 BF 分别是切线 EF 在两个坐标轴上的截距。因此，只需将实验结果绘成 V_m-x_B 图，在某溶液所对应的点处作曲线的切线，切线在两纵轴上的截距就分别等于该溶液中 A 和 B

的偏摩尔体积。

5.3 化学势

5.3.1 化学势的定义

在偏摩尔量中,偏摩尔 Gibbs 函数最有用,我们将它定义为化学势,用符号 μ 表示,因此,均相系统中物质 B 的化学势为

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C,\cdots} \tag{5-24}$$

μ_B 的意义是,在等温等压且除 B 以外的其他物质的量均不改变的条件下,往一巨大均相系统中单独加入 1mol 物质 B 时,系统的 Gibbs 函数的变化。在指定 T,p 和浓度的溶液中,μ_B 表示 1mol 物质 B 对于溶液 G 的贡献的大小。

根据式(5-8),μ_B 是 T,p 及浓度的函数,即

$$\mu_B = \mu_B(T, p, x_B, x_C, \cdots)$$

化学势的集合公式为

$$G = \sum_B n_B \mu_B \tag{5-25}$$

化学势在等温等压条件下的 Gibbs-Duhem 公式为

$$\sum_B n_B d\mu_B = 0 \tag{5-26}$$

或

$$\sum_B x_B d\mu_B = 0 \tag{5-27}$$

5.3.2 敞开系统的基本关系式和化学势的其他形式

在第 3 章中我们所讨论的封闭系统的基本关系式(即 Gibbs 公式)只适用于组成不变的系统,对于敞开系统或有实际相变、混合和化学反应的封闭系统是不适用的。

对于多组分均相系统:

$$G = G(T, p, n_B, n_C, \cdots)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_C,\cdots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_B,n_C,\cdots} dp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \tag{5-28}$$

其中右端三项依次代表 T 的变化所引起的 G 的改变、p 的变化所引起的 G 的改变和组成的变化所引起的 G 的改变。由于比原来的公式 $dG = -SdT + Vdp$ 多了一项 $\sum_B \mu_B dn_B$,所以式(5-28)适用于敞开系统或组成变化的封闭系统。

对多相系统,式(5-28)适用于其中任意一相,但由于系统的 Gibbs 函数等于各相的 Gibbs 函数相加:

$$G = G(\alpha) + G(\beta) + \cdots$$

所以

$$dG = dG(\alpha) + dG(\beta) + \cdots$$

而其中 $dG(\alpha)$,$dG(\beta)$等都服从式(5-28)。从这个意义上说,式(5-28)适用于多相系统,但此时 $\sum_B \mu_B dn_B$ 应为 $\sum_B \mu_B(\alpha)dn_B(\alpha) + \sum_B \mu_B(\beta)d\mu_B(\beta) + \cdots$ 。原则上,一个有相变、混合或化学反应的系统的 ΔG 可以由此式计算。例如,在等温等压条件下系统中发生某化学反应后的 Gibbs 函数变为

$$\Delta G = \sum_B \int_{n_{B,1}}^{n_{B,2}} \mu_B dn_B$$

这里 $n_{B,1}$ 和 $n_{B,2}$ 分别代表反应前后系统中物质 B 的物质的量。

由以上讨论可以看出,式(5-28)中的 $\sum_B \mu_B dn_B$ 代表封闭系统中混合过程、相变过程和化学反应本身所引起的系统 G 的改变。

由第二定律的知识可知,式(5-28)只适用于无非体积功的过程。

同理,若令 $U=U(S,V,n_B,n_C,\cdots)$,则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_B,n_C,\cdots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_B,n_C,\cdots} dV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C,\cdots} dn_B$$

即

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C,\cdots} dn_B \tag{5-29}$$

令 $H=H(S,p,n_B,n_C,\cdots)$,则

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C,\cdots} dn_B \tag{5-30}$$

令 $A=A(T,V,n_B,n_C,\cdots)$,则

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C,\cdots} dn_B \tag{5-31}$$

由定义式 $G=U+pV-TS$,两端取微分得

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

将式(5-29)代入上式,整理后得

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C,\cdots} dn_B \tag{5-32}$$

比较式(5-28)和式(5-32),得

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C,\cdots} \tag{5-33}$$

用同样的方法可以证明

$$\mu_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C,\cdots} \tag{5-34}$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C,\cdots} \tag{5-35}$$

由此可以看出,$(\partial G/\partial n_B)_{T,p,n_C,\cdots}$,$(\partial A/\partial n_B)_{T,V,n_C,\cdots}$,$(\partial U/\partial n_B)_{S,V,n_C,\cdots}$ 和 $(\partial H/$

$\partial n_B)_{S,p,n_C,\cdots}$都是物质 B 的化学势 μ_B。因为物质 B 的化学势是状态函数,对于确定的系统只有唯一值,因而以上四个偏微商只是化学势 μ_B 的不同形式。

通过以上讨论,可将式(5-28)～式(5-31)集中写于下面:

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \tag{5-35a}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \tag{5-35b}$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \tag{5-35c}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \tag{5-35d}$$

这样一组关系式称为敞开系统的基本关系式,它们的使用及意义已在前面讨论过。

5.3.3　化学势决定传质过程的方向和限度

相变是物质由一个相向另一个相的传递过程;流体流动是物质由高压区域向低压区域的传递过程;扩散是物质由高浓区向低浓区的传递过程;化学反应可以看做物质由反应物一侧向产物一侧的传递过程。以上过程可统称为广义传质过程。下面,我们以相变和化学反应为例,讨论化学势在传质过程中的作用。

如图 5-5,有一巨大系统由 α 和 β 两相组成。在等温等压条件下有 1mol 物质 B 由 α 相进入 β 相,则系统中发生如下变化:

$$1\text{mol B}(\alpha) \longrightarrow 1\text{mol B}(\beta)$$

在此过程中 α 相中少了 1mol B;$\Delta n_B(\alpha) = -1\text{mol}$;β 相中增加了 1mol B,$\Delta n_B(\beta) = 1\text{mol}$。由于系统巨大,两相中的物质都足够多,以至 1mol B 的变化几乎不影响两相的浓度,因此两相中各物质的化学势没有变化。根据式(5-35d),此过程中系统的 Gibbs 函数变为

α相 T, p	1mol B ↓
β相 T, p	

图 5-5　化学势在相变过程中的作用

$$\Delta G = \Delta G(\alpha) + \Delta G(\beta) = \mu_B(\alpha)\Delta n_B(\alpha) + \mu_B(\beta)\Delta n_B(\beta)$$
$$= [\mu_B(\beta) - \mu_B(\alpha)]\text{mol}$$

由于该过程是等温等压且无非体积功的过程,所以

$$\Delta G \leqslant 0 \quad \begin{pmatrix} < & 自发 \\ = & 平衡 \end{pmatrix}$$

于是

$$\mu_B(\beta) - \mu_B(\alpha) \leqslant 0$$

即

$$\mu_B(\alpha) \geqslant \mu_B(\beta) \quad \begin{pmatrix} > & B(\alpha) \rightarrow B(\beta)\ 自发 \\ = & 平衡 \end{pmatrix}$$

此结论告诉我们:在等温等压且无非体积功的条件下,物质自发地由化学势较高的相向化学势较低的相传递。当相平衡时,每一种物质在各相中的化学势相等。所以,$\Delta\mu_B$ 是物质 B

在相间传质的动力。

下面讨论化学反应。设一巨大反应器中装有大量的 $H_2(g)$，$N_2(g)$和 $NH_3(g)$的气体混合物，在等温等压下发生 1mol 反应 $3H_2+N_2 \longrightarrow 2NH_3$。由于系统巨大，1mol 上述反应几乎不改变各气体的化学势(因为 T，p 和浓度均未变化)。在此过程中系统中 $\Delta n(H_2)=-3\text{mol}$，$\Delta n(N_2)=-1\text{mol}$，$\Delta n(NH_3)=2\text{mol}$，由基本关系式可求得系统 G 的变化为

$$\begin{aligned}\Delta G &= \mu(H_2)\Delta n(H_2)+\mu(N_2)\Delta n(N_2)+\mu(NH_3)\Delta n(NH_3)\\ &= \{2\mu(NH_3)-[\mu(N_2)+3\mu(H_2)]\}(\text{mol})\end{aligned}$$

因为是等温等压且 $W'=0$ 的过程，所以 $\Delta G\leqslant 0$，即

$$2\mu(NH_3)-[\mu(N_2)+3\mu(H_2)]\leqslant 0\quad\begin{pmatrix}< & \text{自发}\\ = & \text{平衡}\end{pmatrix}$$

即

$$\mu(N_2)+3\mu(H_2)\geqslant 2\mu(NH_3)\quad\begin{pmatrix}> & \text{反应 } 3H_2+N_2\rightarrow 2NH_3 \text{ 自发}\\ = & \text{平衡}\end{pmatrix}$$

此结论表明：在等温等压且无非体积功的条件下，化学反应自发地朝着化学势降低的方向进行。化学平衡时两侧的化学势相等，$\sum_B \nu_B\mu_B=0$。因此，反应前后的化学势之代数和 $\sum_B \nu_B\mu_B$ 是化学反应(传质)的动力。

由此可见，在等温等压且无非体积功的条件下，传质过程总是朝着化学势降低的方向进行，传质的限度是化学势相等。对于等温等容且无非体积功条件下的传质过程又如何呢？

由 Clausius 不等式

$$\mathrm{d}S\geqslant\frac{\delta Q}{T}$$

如果等温等容且 $\delta W'=0$，则

$$\mathrm{d}S\geqslant\frac{\delta Q_V}{T}\quad\begin{pmatrix}> & \text{自发}\\ = & \text{平衡}\end{pmatrix}$$

即

$$\mathrm{d}S\geqslant\frac{\mathrm{d}U}{T}\tag{5-36}$$

由基本关系式知，在等温等容且 $\delta W'=0$ 的过程：

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S+\sum_B\mu_B\mathrm{d}n_B$$

代入式(5-36)并整理，得

$$\sum_B\mu_B\mathrm{d}n_B\leqslant 0\tag{5-37}$$

在相变过程中，微量的 B 由 α 相进入 β 相，则式(5-37)变为

$$\mu_B(\alpha)\mathrm{d}n_B(\alpha)+\mu_B(\beta)\mathrm{d}n_B(\beta)\leqslant 0$$

因为

$$\mathrm{d}n_B(\alpha)=-\mathrm{d}n_B(\beta)$$

所以

$$[\mu_B(\beta)-\mu_B(\alpha)]\mathrm{d}n_B(\beta)\leqslant 0$$

而

$$\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}(\beta) > 0$$

于是

$$\mu_{\mathrm{B}}(\beta) - \mu_{\mathrm{B}}(\alpha) \leqslant 0$$

即

$$\mu_{\mathrm{B}}(\alpha) \geqslant \mu_{\mathrm{B}}(\beta) \quad \begin{pmatrix} > & \mathrm{B}(\alpha) \rightarrow \mathrm{B}(\beta)\ \text{自发} \\ = & \text{平衡} \end{pmatrix}$$

这就证明了在等温等容且无非体积功的条件下化学势仍然决定相间传质的方向和限度。

对于等温等容下的化学反应 $0 = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \mathrm{B}$

$$\mathrm{d}n_{\mathrm{B}} = \nu_{\mathrm{B}} \mathrm{d}\xi$$

代入式(5-37)得

$$\sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \mu_{\mathrm{B}} \mathrm{d}\xi \leqslant 0$$

因为

$$\mathrm{d}\xi > 0$$

所以

$$\sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B}} \mu_{\mathrm{B}} \leqslant 0 \quad \begin{pmatrix} < & \text{自发} \\ = & \text{平衡} \end{pmatrix}$$

其中"<"说明产物一侧的化学势低于反应物一侧的化学势,这就证明了在等温等容且 $W'=0$ 的条件下,化学势仍然决定化学反应的方向和限度。

用类似的方法可以证明,在等熵等容且 $W'=0$ 和等熵等压且 $W'=0$ 的条件下,化学势依然决定传质过程的方向和限度。

至此,我们可以得出如下结论:在无非体积功的情况下,物质总是毫无例外地由高化学势流向低化学势,直至各处化学势相等。即化学势是决定传质过程方向和限度的强度因素。用化学势作为判据,只需要 $W'=0$,而不需要其他条件(如等温等压;等温等容等),因而化学势是传质过程的统一判据。过程的限度即是平衡,化学势相等是平衡的必要条件。因此,化学势为处理平衡问题提供了理论依据,由它能够导出平衡系统许多普遍性的规律。

由以上讨论可以看出,化学势是研究多组分系统的重要热力学量。对于多组分均相系统,化学势是重要的强度性质,但由于其绝对值无法确定,因而不同物质的化学势不能进行比较。应该注意,化学势虽然是多组分均相系统的性质,但它总是与某一个具体物质相对应,比如物质 B 的化学势 μ_{B}、物质 C 的化学势 μ_{C} 等,不能笼统地谈系统的化学势;另外由于化学势只是一个相的性质,所以对于任意多相系统,只能说某相中某物质的化学势,而不能笼统地谈系统中某物质的化学势。

5.3.4 化学势与 T 和 p 的关系

化学势是偏摩尔 Gibbs 函数,因此它是系统温度、压力和各物质浓度的函数。只有分别搞清楚它与各因素的关系,才能写出它的微分。下面,在定浓条件下(即对于一个指定的溶液),分别讨论化学势与 T 和 p 的关系。

1. μ_B 与 T 的关系

$$\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_C,\cdots}=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C,\cdots}\right]_{p,n_B,n_C,\cdots}=\left[\frac{\partial}{\partial n_B}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_C,\cdots}\right]_{T,p,n_C,\cdots}$$

$$=\left[\frac{\partial(-S)}{\partial n_B}\right]_{T,p,n_C,\cdots}$$

即

$$\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_C,\cdots}=-S_B \tag{5-38}$$

式(5-38)中下标 n_B,n_C,…表示均相系统中各物质的量固定,这就意味着定浓。此式表明,在等压定浓条件下,物质 B 的化学势随温度的变化率等于 B 的偏摩尔熵的负值。即在等压下将某溶液的温度升高 1K 时,其中各物质的化学势的变化等于各自偏摩尔熵的负值。

2. μ_B 与 p 的关系

应用与上面相类似的方法,可以推得

$$\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial p}\right)_{T,n_B,n_C,\cdots}=V_B \tag{5-39}$$

此式表明,在等温定浓条件下,化学势随压力的变化率等于偏摩尔体积。

在定浓条件下 $\mu_B=\mu_B(T,p)$,则

$$d\mu_B=\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial T}\right)_{p,n_B,n_C,\cdots}dT+\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial p}\right)_{T,n_B,n_C,\cdots}dp$$

将式(5-38)和式(5-39)代入上式即得

$$d\mu_B=-S_B dT+V_B dp \tag{5-40}$$

另外,将定义式 $G=U+pV-TS$ 对 n_B 微分得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C,\cdots}=\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C,\cdots}+p\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C,\cdots}-T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C,\cdots}$$

即

$$\mu_B=U_B+pV_B-TS_B \tag{5-41}$$

式(5-41)和式(5-40)是化学势的两个最基本的关系,它们与组成不变系统的 G 的定义式和微分式的模样十分相似,只是将其中的容量性质换成了相应的偏摩尔量。由此可以得出如下结论:只要将定组成系统关于 G 的公式中的容量性质换成相应的偏摩尔量,就成为关于化学势的公式。

5.4　气体的化学势

$\Delta\mu_B$ 决定物质 B 的传递方向和限度。为此,我们将设法写出 μ_B 的数学表示式,以利于比较不同状态下 μ_B 的大小。

5.4.1 理想气体的化学势

1. 纯理想气体

纯气体 B 的化学势决定于气体的温度和压力,据式(5-39)

$$\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p}\right)_T = V_B^* = V_{m,B} = \frac{RT}{p}$$

$$d\mu_B^* = \frac{RT}{p}dp$$

等温下将上式在指定压力 p_1 至任意压力 p 之间积分

$$\int_{\mu_{B,1}^*}^{\mu_B^*} d\mu_B^* = \int_{p_1}^{p} \frac{RT}{p}dp$$

其中 $\mu_{B,1}^*$ 和 μ_B^* 分别代表纯气体 B 在状态(T,p_1)和(T,p)时的化学势。

为了方便,人们统一选 $p_1=101325\text{Pa}$,称它为标准压力,用符号 $p^\ominus$ 表示,并将处于压力 $p^\ominus$ 下的理想气体 B 叫做 B 的标准状态。标准状态的化学势用 $\mu_B^\ominus$ 表示,显然 $\mu_B^\ominus$ 只与气体的温度有关,记作 $\mu_B^\ominus(T)$。这样,上式积分便写作

$$\int_{\mu_B^\ominus}^{\mu_B^*} d\mu_B^* = \int_{p^\ominus}^{p} \frac{RT}{p}dp$$

于是,温度为 T 压力为 p 的纯 B 气体的化学势为

$$\mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT\ln\frac{p}{p^\ominus} \tag{5-42}$$

式(5-42)是纯理想气体化学势的数学表示式。其中 μ_B^* 决定于气体的 T 和 p,记作 $\mu_B^*(T,p)$。此式表明,压力为 p 的气体的化学势 μ_B^* 比标准状态的化学势 $\mu_B^\ominus$ 高出 $RT\ln(p/p^\ominus)$。由于 $\mu_B^\ominus$ 的绝对值不可确定,所以 μ_B^* 的值不能确定。但这并不影响我们比较化学势的大小。如图 5-6,一根管子中间有一挡板 CD,左右两侧分别是压力为 p_1 和 p_2 的气体,且 $p_1>p_2$,则由式(5-42)可知

$$\mu_B^*(T,p_1) = \mu_B^\ominus + RT\ln\frac{p_1}{p^\ominus}$$

$$\mu_B^*(T,p_2) = \mu_B^\ominus + RT\ln\frac{p_2}{p^\ominus}$$

两式相减,得

$$\mu_B^*(T,p_1) - \mu_B^*(T,p_2) = RT\ln\frac{p_1}{p_2} > 0$$

这说明左侧气体的化学势比右侧气体高出 $RT\ln(p_1/p_2)$,因此,若去掉挡板 CD,气体即自发地由左侧流向右侧。

由此看来,标准状态的选取虽然不能解决化学势绝对值的大小,但它就像电学中为了比较电位高低而选的零电位一样,只要选取相同的比较基点,便能够比较两者的高低。大家都统一选择 $p^\ominus=101325\text{Pa}$ 的理想气体为标准状态,因此能对任意两压力下的化学势进行比较。

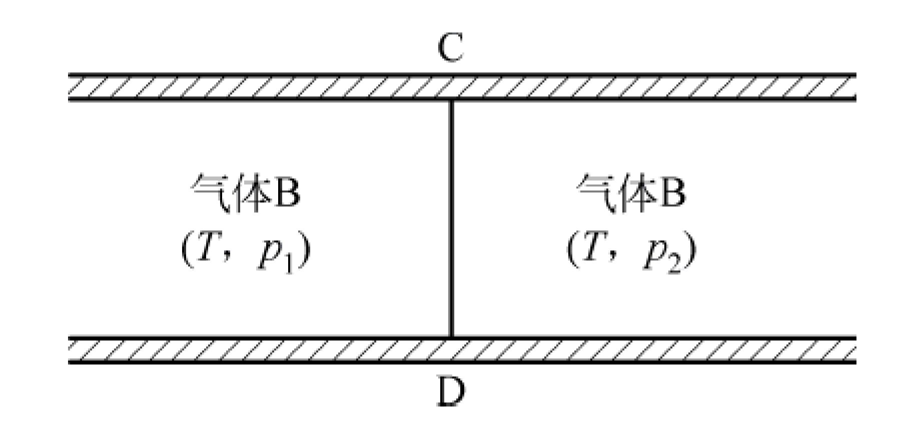


图 5-6　不同压力下气体化学势的比较

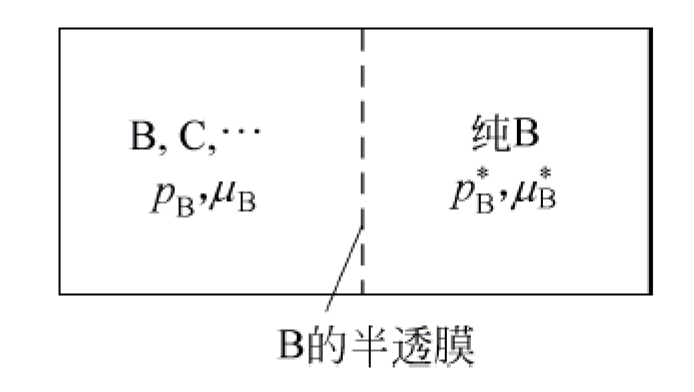


图 5-7　温度为 T 的纯气体 B 与气体混合物平衡共存

2. 理想气体混合物

有一温度为 T 压力为 p 的理想气体混合物，其中气体 B 的分压为 p_B。假设温度为 T 的纯 B 气体通过半透膜与该气体混合物平衡，如图 5-7，则纯 B 的压力必等于混合气体中 B 的分压

$$p_B^* = p_B$$

相平衡时，膜两侧 B 的化学势应相等：

$$\mu_B = \mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT\ln\frac{p_B^*}{p^\ominus}$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT\ln\frac{p_B}{p^\ominus} \tag{5-43}$$

此式表明，只需将纯气体化学势表示式中的 p 改作相应气体的分压，就成为混合气体的化学势表示式。式(5-43)中 μ_B 是混合气体中 B 的化学势，它决定于混合气体的 T，p 和组成，记作 $\mu_B(T, p, x_B, x_C, \cdots)$，而 $\mu_B^\ominus$ 仍然是温度为 T 压力为 101325Pa 的纯理想气体 B 的化学势。

3. 理想气体混合性质的证明

化学势不仅用于判断传质过程的方向和限度，而且还可作为理论武器，用于揭示系统的许多性质和规律。在第 3 章我们曾指出，在等温等压下将不同的理想气体混合，混合过程无热无功，且导出了混合熵和混合 Gibbs 函数公式。下面，利用化学势对这些结果进行理论证明。

1) $\Delta_{mix}H$

A(g)和 B(g)的混合过程如下图：

A(g) n_A, T, p	B(g) n_B, T, p	等温等压 → $\Delta_{mix}H=?$	混合气体 T, p
状态 1			状态 2

$$\Delta_{mix}H = H_2 - H_1 = (n_A H_A + n_B H_B) - (n_A H_{m,A} + n_B H_{m,B})$$
$$= n_A(H_A - H_{m,A}) + n_B(H_B - H_{m,B}) \tag{5-44}$$

其中 H_A 和 $H_{m,A}$分别为混合气体中 A 的偏摩尔焓和混合前纯 A 的摩尔焓，H_B 和 $H_{m,B}$

类同。

为了求得混合气体中的偏摩尔焓与混合前纯气体的摩尔焓之差，须从化学势表示式出发。混合气体中 A 的化学势为

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT\ln\frac{p_A}{p^\ominus} = \mu_A^\ominus + RT\ln\frac{px_A}{p^\ominus}$$
$$= \mu_A^\ominus + RT\ln\frac{p}{p^\ominus} + RT\ln x_A$$

其中 x_A 为混合气体中 A 的摩尔分数。据式(5-42)可知，上式右端的前两项之和代表温度为 T 压力为 p 的纯 A 气体的化学势，即混合前纯 A 的化学势，记作 $\mu_A^*(T,p)$，所以，上式写作

$$\mu_A = \mu_A^*(T,p) + RT\ln x_A$$

两端同除以 T：

$$\frac{\mu_A}{T} = \frac{\mu_A^*}{T} + R\ln x_A$$

等压定浓条件下两端对 T 微分，并据 Gibbs-Helmholtz 公式得

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_A}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,x_A} = \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_A^*}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,x_A} + \left[\frac{\partial(R\ln x_A)}{\partial T}\right]_{p,x_A}$$
$$-\frac{H_A}{T^2} = \frac{-H_A^*}{T^2} + 0$$

纯物质的偏摩尔焓等于摩尔焓，$H_A^* = H_{m,A}$，所以上式为

$$-\frac{H_A}{T^2} = -\frac{H_{m,A}}{T^2}$$

即

$$H_A = H_{m,A} \tag{5-45a}$$

这表明，混合气中 A 的偏摩尔焓等于其混合前的摩尔焓。同理可证明：

$$H_B = H_{m,B} \tag{5-45b}$$

将式(5-45a)和式(5-45b)代入式(5-44)得

$$\Delta_{mix}H = 0 \tag{5-46}$$

这就证明了等温等压下理想气体混合过程无热效应。

2) $\Delta_{mix}V$

用与 1)中相类似的方法，可以证明，等温等压下理想气体的混合过程无体积效应：

$$\Delta_{mix}V = 0 \tag{5-47}$$

3) $\Delta_{mix}G$

$$\Delta_{mix}G = G_2 - G_1 = (n_A\mu_A + n_B\mu_B) - (n_AG_{m,A} + n_BG_{m,B})$$
$$= n_A(\mu_A - G_{m,A}) + n_B(\mu_B - G_{m,B}) \tag{5-48}$$

为了求混合气体中的化学势 μ_A 与混合前的摩尔 Gibbs 函数 $G_{m,A}$ 之差，须从化学势表示式出发：

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT\ln\frac{px_A}{p^\ominus} = \mu_A^\ominus + RT\ln\frac{p}{p^\ominus} + RT\ln x_A$$

$$= \mu_A^*(T,p) + RT\ln x_A$$

其中 $\mu_A^*(T,p)$是混合前纯 A 气体的化学势，等于(T,p)下纯 A 的摩尔 Gibbs 函数：

$$\mu_A^*(T,p) = G_{m,A}$$

于是

$$\mu_A = G_{m,A} + RT\ln x_A$$

$$\mu_A - G_{m,A} = RT\ln x_A \tag{5-49}$$

同理可证

$$\mu_B - G_{m,B} = RT\ln x_B \tag{5-50}$$

将式(5-49)和式(5-50)代入式(5-48)得

$$\Delta_{mix}G = n_A RT\ln x_A + n_B RT\ln x_B$$

$$\Delta_{mix}G = RT(n_A\ln x_A + n_B\ln x_B)$$

这就是公式(3-64)。

4) $\Delta_{mix}S$

对于等温过程：

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S$$

在 1)和 3)中已经证明了 $\Delta_{mix}H$ 和 $\Delta_{mix}G$，引用以上结果得

$$\Delta_{mix}S = -\Delta_{mix}G/T$$

$$\Delta_{mix}S = -R(n_A\ln x_A + n_B\ln x_B)$$

这就是公式(3-27)。

*5.4.2 化学势的统计推导方法

据式(4-42)，纯理想气体的化学势为

$$\mu = G_m = \frac{G}{n} = -\frac{kT}{n}\ln\frac{q^N}{N!} + \frac{NkTV}{n}\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{5-51}$$

由配分函数公式知

$$q = q_t q_r q_v q_e q_n = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} q_r q_v q_e q_n = VX \tag{5-52}$$

其中 $X=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} q_r q_v q_e q_n = f(T)$，与体积无关，将式(5-52)代入式(5-51)，得

$$\mu = -\frac{kT}{n}\ln\frac{V^N X^N}{N!} + \frac{NkTV}{n}\left(\frac{\partial \ln(VX)}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$= -\frac{NkT}{n}\ln(VX) + \frac{kT}{n}\ln N! + \frac{NkTV}{n}\left(\frac{\partial \ln V}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$= -\frac{NkT}{n}\ln(VX) + \frac{NkT}{n}\ln N - \frac{NkT}{n} + \frac{NkT}{n}$$

$$= \frac{NkT}{n}\ln\frac{N}{VX} = RT\ln\frac{N}{VX}$$

将理想气体状态方程 $V=nRT/p=NkT/p$ 代入上式，得

$$\mu = RT\ln\frac{p}{kTX} = RT\ln\left(\frac{p^\ominus}{kTX}\cdot\frac{p}{p^\ominus}\right) = RT\ln\frac{p^\ominus}{kTX} + RT\ln\frac{p}{p^\ominus} \tag{5-53}$$

若气体的压力 $p=p^{\ominus}=101325\text{Pa}$,则 $RT\ln\frac{p}{p^{\ominus}}=0$,于是

$$\mu(T,p^{\ominus}) = RT\ln\frac{p^{\ominus}}{kTX}$$

可见 $RT\ln\frac{p^{\ominus}}{kTX}$的意义是温度为 T 压力为 $p^{\ominus}$ 的理想气体的化学势。不难看出 $RT\ln\frac{p^{\ominus}}{kTX}$ 只是温度的函数,设

$$\mu^{\ominus} = RT\ln\frac{p^{\ominus}}{kTX} \tag{5-54}$$

则式(5-53)简写为

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT\ln\frac{p}{p^{\ominus}} \tag{5-55}$$

此式即是理想气体的化学势表示式。统计热力学不仅导出了式(5-55),而且还表明了 $\mu^{\ominus}$ 与分子本性的具体关系:

$$X=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}q_{\mathrm{r}}q_{\mathrm{v}}q_{\mathrm{e}}q_{\mathrm{n}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right)\left(\frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1-\exp(-h\nu/kT)}\right)$$
$$\cdot\, g_0^{\mathrm{e}}\exp(-\varepsilon_0^{\mathrm{e}}/kT)\cdot g_0^{\mathrm{n}}\exp(-\varepsilon_0^{\mathrm{n}}/kT)$$

代入式(5-54)并整理,得

$$\mu^{\ominus} = LkT\ln\frac{h^2 p^{\ominus}\sigma[1-\exp(-h\nu/kT)]}{g_0^{\mathrm{e}}g_0^{\mathrm{n}}I(2^9\pi^7 m^3 k^7 T^7)^{1/2}\exp\left[-\left(\frac{h\nu}{2}+\varepsilon_0^{\mathrm{e}}+\varepsilon_0^{\mathrm{n}}\right)/kT\right]}$$

其中 m,I,ν,σ 等均是分子本身的特性。可见,与热力学相比,统计热力学使人们更能认识事物的本质。

5.4.3　实际气体的化学势

在推导理想气体化学势表示式时,用到理想气体状态方程,所以式(5-42)不适用于实际气体,因此,人们将式(5-42)也叫做理想气体的热力学定义。

下面先推导纯态实际气体的化学势表示式。

$$\left(\frac{\partial\mu_{\mathrm{B}}^*}{\partial p}\right)_T = V_{\mathrm{B}}^* = V_{\mathrm{m,B}}$$

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{B}}^* = V_{\mathrm{m,B}}\mathrm{d}p$$

等温下将上式在标准压力 $p^{\ominus}$ 至任意压力 p 间积分,整理后得

$$\mu_{\mathrm{B}}^* = \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{\mathrm{m,B}}\mathrm{d}p \tag{5-56}$$

其中 $\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}$ 是标准压力时气体 B 的化学势,而 $V_{\mathrm{m,B}}$是纯实际气体 B 的摩尔体积。为了求出上式的积分项,必须代入实际气体的状态方程。由于实际气体状态方程花样众多且普适性都不高,因而使得实际气体化学势表示式不能统一,势必给实际应用带来很大麻烦。

为了解决这个矛盾,需对式(5-56)作进一步分析。对任一种指定的实际气体 B,只要状态 T,p 确定,上述积分项和 μ_{B}^* 均有定值。如果将被积函数 $V_{\mathrm{m,B}}$改为 RT/p,则积分的值必然变化,从而使 μ_{B}^* 值改变,于是美国化学家 G. N. Lewis 提出如下建议:将上式同时进行两处改动,即将被积函数 $V_{\mathrm{m,B}}$改为 RT/p 的同时将积分上限 p 改为 f,但总结果要保持 μ_{B}^* 值

不变。于是式(5-56)为

$$\mu_B^* = \mu_B^\ominus + \int_{p^\ominus}^{f} \frac{RT}{p} dp$$

即

$$\mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT\ln\frac{f}{p^\ominus} \tag{5-57}$$

Lewis 将 f 称做气体 B 在 T,p 状态下的逸度,其单位与压力相同,为 Pa。对于实际气体 B,不论其压力为 $p^\ominus$ 还是 p,均有 $V_{m,B} \neq RT/p$,但在上面我们只将积分上限 p 改为 f 而未改写下限 $p^\ominus$,即将 $p^\ominus$ 下的气体当做理想气体。因此式(5-57)中的 $p^\ominus$ 已不代表标准压力下的实际气体 B,从而 $\mu_B^\ominus$ 所代表的状态也不再是 101325Pa 下的实际气体 B,而是 101325Pa 下的理想气体 B。式(5-57)中的 $\mu_B^\ominus$ 称为标准状态的化学势,显然它与式(5-56)中的 $\mu_B^\ominus$ 具有不同的意义,两者的值也不同。由此可见,在将式(5-56)改写成式(5-57)的过程中,既改变了被积函数 $V_{m,B}$,同时也改变了 $\mu_B^\ominus$,这两项改变所引起的化学势值变化均通过将积分上限 p 改为 f 予以抵消,这就是逸度的本来含义。

由以上分析可知,实际气体的化学势表示式(5-57)中的标准状态与理想气体的化学势表示式(5-42)中的意义完全相同。这就表明,只需将理想气体化学势表示式中的压力改写为逸度,便适用于实际气体。

5.4.4　气体的逸度和逸度系数

理想气体状态方程决定了所有理想气体物质的化学势表示式具有统一而简单的形式。热力学解决理想气体有关平衡问题时,所推导出的规律能用统一而简单的公式表示,关键就在于它们的化学势表示式统一而简单。实际气体的状态方程形式多样而复杂,因此用它们得不出统一的化学势表示式,这样就使得热力学处理非理想系统时会得到复杂而形式多样的结果。

1901 年 Lewis 看到了化学热力学进一步发展所面临的这一问题,在认真总结热力学处理理想系统所用方法的基础上,引入了逸度的概念,发展了一种能以统一形式处理理想与非理想系统的方法。该方法的基本思想有两条:①使非理想系统的各种物质具有统一形式的化学势表示式,从而保证推引出具有统一形式的热力学公式;②使非理想系统与理想系统能用统一的概念和格式处理。

1. 逸度和逸度系数的意义

按照 Lewis 的建议,将压力改写为逸度之后,使所有实际气体的化学势与理想气体有了相同的表示形式,因而可以把逸度看做改写后的压力,即校正压力

$$f = \gamma p$$

或

$$\gamma = f/p \tag{5-58}$$

其中校正因子 γ 称为逸度系数,它的意义是通过它将压力校正为逸度而使实际气体服从理想气体化学势的表示式。关于气体的逸度和逸度系数,作如下三点具体说明:

(1) 对于理想气体,不需要进行上述校正,所以

$$\gamma = 1 \quad 或 \quad f = p \tag{5-59}$$

即理想气体的逸度系数等于1,理想气体的逸度就是它的压力。因此式(5-57)不仅适用于实际气体,而且也适用于理想气体,即它是任何气体都能适用的表示式。

(2) 对于实际气体,γ 不等于1。显然,γ 与1的偏差反映实际气体与理想气体的偏离程度。γ 越远离于1,表明气体在热力学上对理想气体的偏差越大;γ 越接近于1,则气体在热力学上越接近于理想气体。因此,随着 p 趋近于0,γ 必趋近于1:

$$\lim_{p\to 0}\gamma = 1$$

或

$$\lim_{p\to 0}\frac{f}{p} = 1 \tag{5-60}$$

此式表明:当压力趋近于0时,实际气体的逸度就是它的压力。

需要说明,由于我们取101325Pa下的理想气体作为实际气体的标准状态,因而标准状态的逸度等于标准压力,记作

$$f^{\ominus} = p^{\ominus} = 101325\text{Pa} \tag{5-61}$$

(3) 上面提到,γ 反映实际气体与理想气体的偏离程度,即气体的不理想程度,因而 γ 决定于气体的本性和气体所处的状态,即

$$\gamma = \gamma(T, p, \text{气体本性})$$

对于指定的某种气体

$$\gamma = \gamma(T, p)$$

由此看来,即使对于同一种气体,其逸度系数随其状态的改变而变化。因此,逸度系数不是物性参数,它的值要根据不同的状态具体进行测量或计算。

2. 逸度的计算

求取实际气体的逸度在工程中有很大的实用价值,以下首先讨论纯气体的逸度如何计算。

纯气体的化学势表示式(5-57)可写作

$$\mu_B^* = \mu_B^{\ominus} + RT\ln\frac{\gamma p}{p^{\ominus}}$$

等温下两端对 p 微分:

$$\left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_B^{\ominus}}{\partial p}\right)_T + RT\left(\frac{\partial \ln\gamma}{\partial p}\right)_T + RT\left(\frac{\partial \ln\{p\}}{\partial p}\right)_T - RT\left(\frac{\partial \ln\{p^{\ominus}\}}{\partial p}\right)_T$$

即

$$V_B^* = 0 + RT\left(\frac{\partial \ln\gamma}{\partial p}\right)_T + \frac{RT}{p} - 0$$

$$V_m = RT\left(\frac{\partial \ln\gamma}{\partial p}\right)_T + \frac{RT}{p}$$

$$\left(\frac{\partial \ln\gamma}{\partial p}\right)_T = \frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p}$$

$$\mathrm{d}\ln\gamma = \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p}\right)\mathrm{d}p$$

当 $p\to 0$ 时，$\gamma=1$。等温下将上式从零压到任意压力 p 积分：

$$\int_1^{\gamma}\mathrm{d}\ln\gamma=\int_0^p\left(\frac{V_m}{RT}-\frac{1}{p}\right)\mathrm{d}p$$

$$\ln\gamma=\int_0^p\left(\frac{V_m}{RT}-\frac{1}{p}\right)\mathrm{d}p$$

所以

$$\gamma=\exp\int_0^p\left(\frac{V_m}{RT}-\frac{1}{p}\right)\mathrm{d}p \tag{5-62}$$

此式也可写作

$$f=p\exp\int_0^p\left(\frac{V_m}{RT}-\frac{1}{p}\right)\mathrm{d}p \tag{5-63}$$

式(5-62)和式(5-63)分别叫做逸度系数和逸度的定义，式中积分下限 0 实际代表 $p\to 0$。此二式可直接用来计算气体的逸度。通常的计算方法可分为解析法、图解法和对比状态法三种。

1）解析法

此方法是利用实际气体状态方程将上式中的[$V_m/(RT)-1/p$]表示成 T,p 的函数，然后求得积分的值，从而求出气体的逸度。这样做原则上是可以的，但实际运算很不方便，为此人们更多地利用以下办法进行计算。

据化学势与压力的关系

$$\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial p}\right)_T=V_B^*=V_m$$

同时

$$\left(\frac{\partial\mu_B}{\partial p}\right)_T=\left[\frac{\partial\left(\mu_B^{\ominus}+RT\ln\frac{f}{p^{\ominus}}\right)}{\partial p}\right]_T=RT\left[\frac{\partial\ln(f/p^{\ominus})}{\partial p}\right]_T$$

比较上面两式，得

$$RT\left[\frac{\partial\ln(f/p^{\ominus})}{\partial p}\right]_T=V_m$$

等温下积分，得

$$RT\int_{f_1}^{f}\mathrm{d}\ln\frac{f}{p^{\ominus}}=\int_{p_1}^{p}V_m\mathrm{d}p \tag{5-64}$$

此式多用于求任意状态(T,p)下气体的逸度 f，其中 f_1 是某个已知状态(T,p_1)时的逸度，关于这一状态的选取请看下面例题。

例 5-3　已知 CO_2(g)的 Van der Waals 常数分别为 $a=0.3638\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$，$b=4.27\times10^{-8}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，试计算 323.2K，$1.013\times10^7$Pa 时 CO_2 的逸度和逸度系数。

解：由 Van der Waals 方程

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$$

不易解出 V_m,而较易解出 p,所以不用式(5-63)而用式(5-64),对右端进行分部积分得

$$RT\int_{f_1}^{f}\mathrm{d}\ln\frac{f}{p^\ominus}=\int_{p_1}^{p}V_m\mathrm{d}p=V_m p\mid_{p_1}^{p}-\int_{V_{m,1}}^{V_m}p\mathrm{d}V_m$$

由 Van der Waals 方程解得

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$$

代入前式得

$$RT\ln\frac{f}{f_1}=V_m p-V_{m,1}p_1-\int_{V_{m,1}}^{V_m}\left(\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}\right)\mathrm{d}V_m$$

$$=V_m p-V_{m,1}p_1-RT\ln\frac{V_m-b}{V_{m,1}-b}-\left(\frac{a}{V_m}-\frac{a}{V_{m,1}}\right)$$

取 $p_1\to 0$,则

$$f_1=p_1$$

$$V_{m,1}\to\infty$$

$$V_{m,1}p_1=RT$$

$$V_{m,1}-b\to V_{m,1}$$

于是上式变为

$$RT\ln\frac{f}{p_1}=pV_m-RT-RT\ln\frac{V_m-b}{V_{m,1}}-\frac{a}{V_m}$$

$$=pV_m-RT+RT\ln\frac{RT/p_1}{V_m-b}-\frac{a}{V_m}$$

所以

$$f=\exp\left(\frac{pV_m}{RT}-1+\ln\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{RTV_m}\right)\tag{5-65}$$

当 $T=323.2\mathrm{K}$,$p=1.013\times10^7\mathrm{Pa}$ 时,由 Van der Waals 方程解得

$$V_m=1.05\times10^{-4}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

代入式(5-65),解得

$$f=6.49\times10^6\mathrm{Pa}$$

$$\gamma=f/p=0.641$$

---

2) 图解法

对于某些尚不知道状态方程的实际气体,欲求得式(5-62)或式(5-63)中的积分值,须在大量实验基础上用图解积分法,这就是图解法计算气体逸度。

将式(5-62)写作

$$\ln\gamma=-\frac{1}{RT}\int_0^p\left(\frac{RT}{p}-V_m\right)\mathrm{d}p$$

由于 RT/p 和 V_m 分别代表 T,p 状态下理想气体和实际气体的摩尔体积,若令摩尔体积差为 α,即

$$\alpha=\frac{RT}{p}-V_m$$

则前式可简写作

$$\ln\gamma = -\frac{1}{RT}\int_0^p \alpha \mathrm{d}p \tag{5-66}$$

此式即是图解法的依据，其中 α 是 T 和 p 的函数，在等温下它只随压力而变。于是由等温实验数据可绘出 α-p 图，用图解积分法求出 $\int_0^p \alpha \mathrm{d}p$ 值，从而可求出不同压力下的逸度系数和逸度。本方法直接由实验数据求算，所以结果准确可靠。

例 5-4　在 473K 时实验测得 $NH_3(g)$ 在不同压力下的摩尔体积如下：

$p/p^{\ominus}$：	20	60	100	150	200	250	300	400
$V_m/(cm^3 \cdot mol^{-1})$：	1866	570.8	310.9	176.7	107.4	74.18	59.60	47.68

试用图解法求各压力下的逸度和逸度系数。

解：由实验数据分别计算不同压力下的摩尔体积差 α，绘 α-p 图（图 5-8），由图上求出不同压力时的 $\int_0^p \alpha \mathrm{d}p$ 值，然后据式(5-66)求出 γ，进而可求出 f。计算结果列于表 5-1 中。

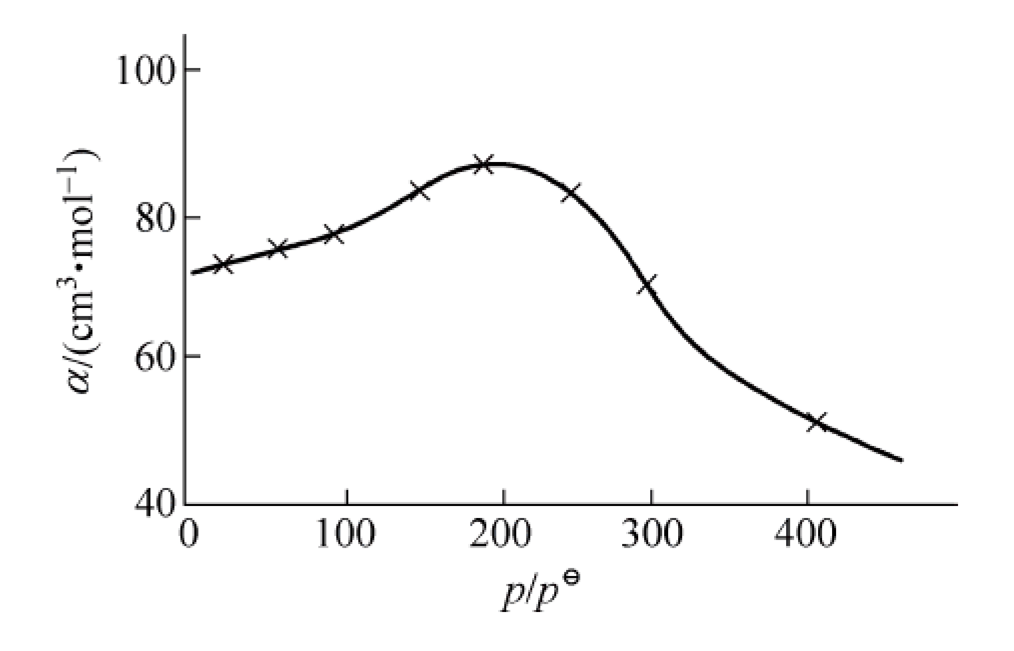


图 5-8　473K $NH_3(g)$ 的 α-p 图

表 5-1　473K $NH_3(g)$ 在不同压力下的逸度

$p/p^{\ominus}$	$V_m/(cm^3 \cdot mol^{-1})$	$\alpha/(cm^3 \cdot mol^{-1})$	$\int_0^p \alpha \mathrm{d}p$	γ	$f/p^{\ominus}$
20	1866	75.3	1502	0.962	19.2
60	570.8	76.3	4576	0.890	53.4
100	310.9	77.4	7620	0.822	82.2
150	176.7	82.1	11560	0.743	111
200	107.4	86.7	15810	0.666	133
250	74.18	81.1	20010	0.597	149
300	59.60	69.8	23800	0.542	163
400	47.68	49.4	29691	0.465	186

3）对比状态法

引入压缩因子 Z 之后，任意气体的状态方程都可化为

$$pV_m = ZRT$$

即

$$\frac{V_m}{RT}=\frac{Z}{p}$$

将此式代入逸度系数定义式(5-62):

$$\gamma=\exp\int_0^p\left(\frac{Z}{p}-\frac{1}{p}\right)\mathrm{d}p=\exp\int_0^p\frac{Z-1}{p}\mathrm{d}p=\exp\int_0^p(Z-1)\mathrm{d}\ln\{p\}$$

其中$\{p\}$代表压力的数值。若用对比压力 p_r 表示压力 p,则

$$\ln\{p\}=\ln\{p_c p_r\}=\ln\{p_c\}+\ln p_r$$

代入前式,得

$$\gamma=\exp\int_0^{p_r}(Z-1)\mathrm{d}\ln p_r \tag{5-67}$$

由于压缩因子 Z 是对比状态的函数,即 $Z=Z(p_r,T_r)$,因而式(5-67)表明,逸度系数 γ 是对于压力和对比温度的函数,即

$$\gamma=\gamma(p_r,T_r)$$

因此,处于相同对比状态的各种气体,不仅有相同的压缩因子,而且有相同的逸度系数。于是从实际气体的压缩因子图(Z-p_r 图)求出$(Z-1)$,然后以$(Z-1)$对 $\ln p_r$ 作图。根据曲线下面的面积就能求出式(5-67)中的积分值。然后计算出 γ 值,再 γ 对 p_r 作图,便得到一条等对比温度线。如此画出许多条等对比温度线,就得到一张类似于压缩因子图的逸度系数图,如图 5-9 所示。此图最早由 R. H. Newton 在 1935 年根据当时已有的实验数据画出,因此人们常把它称做 Newton 图。它描述逸度系数与对比压力和对比温度的函数关系,具有较普遍的意义。只要知道了气体的 p_r 和 T_r,就能够从 Newton 图上直接查出气体的 γ 值。这种计算 γ 的方法叫做对比状态法。实践表明,用此方法求 H_2 和 He 的逸度时,T_r 和 p_r 要按式(1-35)和式(1-36)来定义。

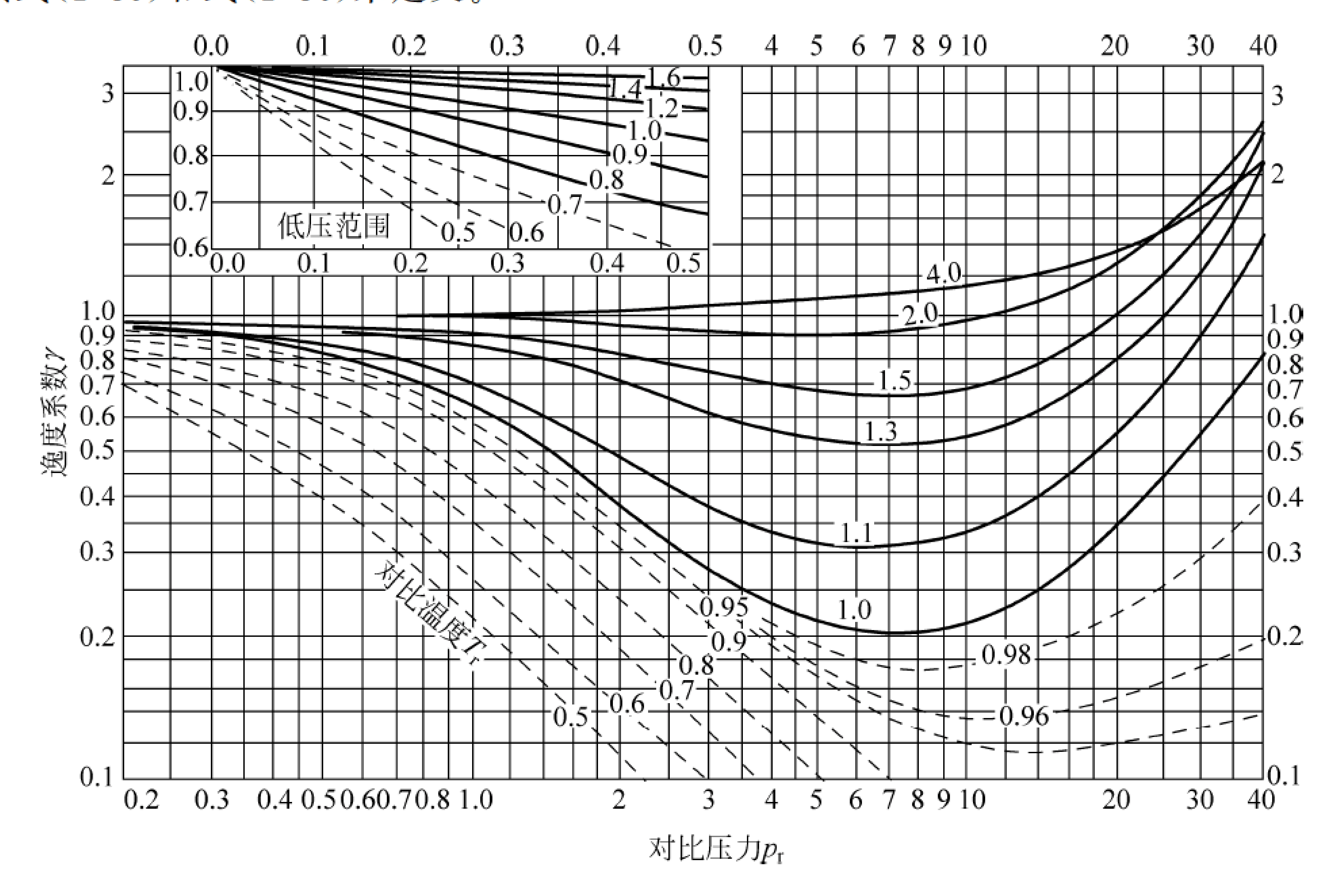


图 5-9　Newton 图

相比之下，用对比状态法计算逸度系数比较方便，只要查找图表(临界参数和 Newton 图)，便可快速地得到结果，因此工程计算中多用对比状态法。显然，对于不服从对比状态原理的气体不能用这种方法。对有些气体尽管能够近似使用，但往往比解析法有更大的误差。

例 5-5　试估算 273.2K，1.013×10^7Pa 时 N_2(g)的逸度。

解：由临界参数表查得 N_2 的 $T_c=126$K，$p_c=3.39\times10^6$Pa，所以

$$T_r=\frac{273.2}{126}=2.17$$

$$p_r=\frac{1.013\times10^7}{3.39\times10^6}=3.0$$

然后，在 Newton 图中 $T_r=2.17$ 的等对比温度线上，找出 $p_r=3.0$ 时的逸度系数值为

$$\gamma=0.97$$

所以

$$f=\gamma p=0.97\times1.013\times10^7\,\mathrm{Pa}=9.83\times10^6\,\mathrm{Pa}$$

解决了气体逸度(或逸度系数)的计算之后，就可以把对于理想气体的热力学计算扩展到任意气体，使得我们能够处理实际工程问题。下面再举两例说明逸度(或逸度系数)的应用。

例 5-6　证明，实际气体化学势表示式 $\mu_B^*=\mu_B^\ominus+RT\ln(f/p^\ominus)$ 中的标准状态不是 101325Pa 的实际气体 B 而是 101325Pa 的理想气体 B(假想状态)。

证：设实际气体 B 的状态为 T，101325Pa，则其化学势为

$$\mu_B^*(T,101325\mathrm{Pa})=\mu_B^\ominus+RT\ln\frac{\gamma p^\ominus}{p^\ominus}=\mu_B^\ominus+RT\ln\gamma$$

因为 B 为实际气体且压力不趋于 0，所以 $\gamma\neq1$，即 $RT\ln\gamma\neq0$，$\mu_B^*(T,101325\mathrm{Pa})\neq\mu_B^\ominus$。这就说明 101325Pa 的实际气体 B 不是标准状态。

欲使上面等式成立，必须附加条件 $\gamma=1$，即

$$\mu_B^*(T,101325\mathrm{Pa}\ \text{且}\ \gamma=1)=\mu_B^\ominus$$

这就说明：标准状态是 101325Pa 但 $\gamma=1$ 的气体 B，即 101325Pa 但具有理想气体特性的 B。因此这是一个假想的状态。

例 5-7　已知 573.2K 水的蒸气压为 8.613MPa，试计算 1mol H_2O(l，573.2K，10.13MPa)汽化为同温同压的水蒸气的 Gibbs 函数变。

解：此过程为不可逆相交，在初末态之间设计如下途径：

$$\begin{array}{ccc} H_2O(\mathrm{l},573.2\mathrm{K},10.13\mathrm{MPa}) & \xrightarrow{\Delta G=?} & H_2O(\mathrm{g},573.2\mathrm{K},10.13\mathrm{MPa}) \\ \downarrow\mathrm{I} & & \uparrow\mathrm{III} \\ H_2O(\mathrm{l},573.2\mathrm{K},8.613\mathrm{MPa}) & \xrightarrow{\mathrm{II}} & H_2O(\mathrm{g},573.2\mathrm{K},8.613\mathrm{MPa}) \end{array}$$

步骤Ⅰ为液体的等温过程：$\Delta G_{\mathrm{I}}\approx0$

步骤Ⅱ为等温等压下的可逆相变：$\Delta G_{Ⅱ}=0$

$$\Delta G=\Delta G_{Ⅰ}+\Delta G_{Ⅱ}+\Delta G_{Ⅲ}=\Delta G_{Ⅲ}$$

由于步骤Ⅲ是高压气体的等温过程，故不应该套用理想气体公式，而应按实际气体处理：

$$\Delta G_{Ⅲ}=G_2-G_1=(\mu_2-\mu_1)n$$

其中下标1和2分别代表过程Ⅲ的初末态。据化学势表示式，得

$$\Delta G_{Ⅲ}=nRT\ln(f_2/f_1)$$

下面，分别求 f_2 和 f_1。由手册查得水的临界参数为：$T_c=674.2\text{K}$，$p_c=22.06\text{MPa}$，所以

$$T_{r,1}=\frac{573.2}{647.2}=0.89,\quad p_{r,1}=\frac{8.613}{22.06}=0.39$$

$$T_{r,2}=0.89,\quad p_{r,2}=\frac{10.13}{22.06}=0.46$$

由 Newton 图查得

$$\gamma_1=0.78,\quad \gamma_2=0.76$$

所以

$$\Delta G=\Delta G_{Ⅲ}=\left(1\times 8.314\times 573.2\ln\frac{0.76\times 10.13}{0.78\times 8.613}\right)\text{J}=650.7\text{J}$$

若当做理想气体处理，则

$$\Delta G=\Delta G_{Ⅲ}=nRT\ln(p_2/p_1)$$
$$=\left(1\times 8.314\times 573.2\ln\frac{10.13}{8.613}\right)\text{J}=774.5\text{J}$$

此结果与实际情况相比产生了约20%的误差。

3. 气体混合物的逸度及其估算

根据 Lewis 的建议，只需将理想气体混合物的化学势表示式中的分压 p_B 改写为 f_B 就成为实际气体混合物的化学势表示式：

$$\mu_B=\mu_B^{\ominus}+RT\ln\frac{f_B}{p^{\ominus}} \qquad (5\text{-}68)$$

式中 f_B 是混合气体中B的逸度，可将它视为校正分压，即

$$f_B=\gamma_B p_B=\gamma_B p x_B \qquad (5\text{-}69)$$

式中 γ_B 是混合气体中B的逸度系数，p 是混合气体的压力，x_B 是混合气体中B的摩尔分数。显然，当混合气体的压力趋于零时，成为理想气体混合物：

$$\lim_{p\to 0}\gamma_B=1$$

式(5-68)是由式(5-43)改写而得，其中标准状态仍是式(5-43)中的标准状态，因此实际气体混合物中气体B的标准状态是101325Pa的纯理想气体B。

混合气体的逸度 f_B 可按照 Lewis-Randall 规则进行估算。此规则的内容可用下式表示：

$$f_B = f_B^* x_B \tag{5-70}$$

式中 f_B^* 是与混合气体同温同压的纯 B 气体的逸度，x_B 是混合气体中 B 的摩尔分数。如图 5-10 所示，因为 $f_B=\gamma_B p x_B$，而且 $f_B^*=\gamma_B^* p$，所以式(5-70)可写作

$$\gamma_B p x_B = \gamma_B^* p x_B$$

即

$$\gamma_B = \gamma_B^* \tag{5-71}$$

因此，Lewis-Randal 规则认为：混合气体中某气体的逸度系数等于与混合气体同温同压下纯的该气体的逸度系数。就等于说图 5-10(a)和(b)两种情况下气体 B 的不理想程度相同，即两种情况下分子之间具有相同的相互作用，以致不能察觉到 B 分子在两种情况时有什么不同。显然 Lewis-Randall 规则只不过是个近似规则，只有当混合气体中各种分子的大小和分子间力都很相近时才是正确的。对于那些分子大小及分子间力差异显著的气体混合物，此规则势必会产生很大误差，但由于它使用方便，至今一直被广泛应用。

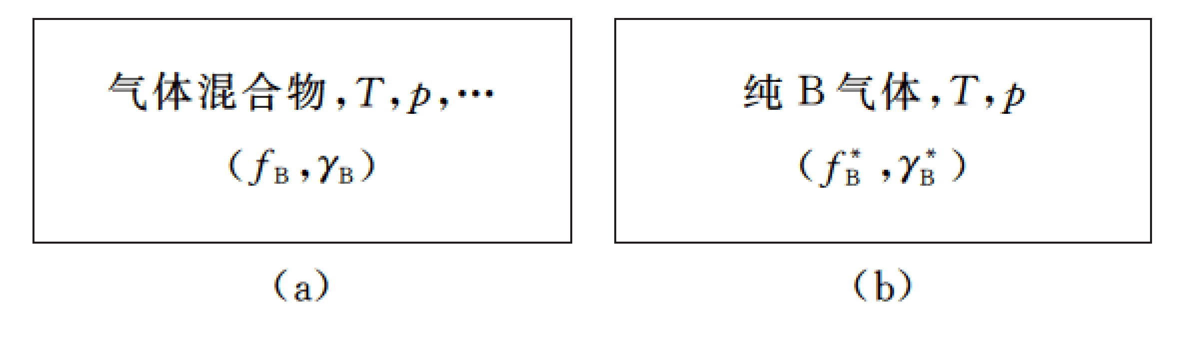


图 5-10 Lewis-Randall 规则的意义

例 5-8 某气体混合物中含 CO_2 为 $x(CO_2)=0.20$，试求 323.2K，10.13MPa 下该混合物中 CO_2 的逸度。

解：处于 323.2K，10.13MPa 的纯 CO_2 的逸度，已于例 5-3 中求得 $f^*(CO_2)=6.49\text{MPa}$。所以

$$f(CO_2) = f^*(CO_2)x(CO_2) = 6.49 \times 0.2\text{MPa} = 1.30\text{MPa}$$

---

*5.4.5 气体热力学函数的非理想性修正

前面谈到，在实际气体的化学势表示式中，标准状态是指 T，$p^\ominus$ 下的纯理想气体，即这是个假想的状态。而热力学函数表中的 $S_m^\ominus$，$\Delta_f H_m^\ominus$，$C_{p,m}^\ominus$ 等函数均是标准状态的数据，所以对气体物质而言都是上述假想状态的函数值。但是不论在什么条件下进行实验，所测定的均是实际气体，因此函数表中任意函数的表值都不是直接测定的数据，所以在造表时须将实际测量值修正为理想气体的值，从而消除实际气体分子之间的相互作用及分子本身的大小等不理想性因素。这项修正工作称为气体热力学函数的非理想性修正，之所以要这样做，是因为热力学处理平衡问题时是以理想系统为基础的。

我们把任意函数在 T，$p^\ominus$ 状态时的表值与实际测定值之差称为该函数的非理想性修正值。显然，由测定值推算表值就是设法求修正值。以下我们以熵和等压热容为例来讨论气体热力学函数是如何进行非理想性修正的。

设某气体在 T，$p^\ominus$ 状态时摩尔熵及摩尔热容的测定值为 S_m 和 $C_{p,m}$，表值为 $S_m^\ominus$ 和 $C_{p,m}^\ominus$，则修正值即为图 5-11 所示过程的 ΔS 和 ΔC_p。为了计算该修正值，在初、末态之间设计由

两步组成的可逆途径(图 5-12)。所以

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_{\mathrm{I}} + \Delta S_{\mathrm{II}} \\ &= \int_{p^{\ominus}}^{0}\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \int_{0}^{p^{\ominus}}\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m},理}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \\ &= -\int_{p^{\ominus}}^{0}\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p - \int_{0}^{p^{\ominus}}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}\right)\right]_p \mathrm{d}p \quad (\text{据 Maxwell 关系式}) \\ &= \int_{0}^{p^{\ominus}}\left[\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p - \frac{R}{p}\right]\mathrm{d}p\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= \Delta C_{p,\mathrm{I}} + \Delta C_{p,\mathrm{II}} = \Delta C_{p,\mathrm{I}} = \int_{p^{\ominus}}^{0}\left(\frac{\partial C_{p,\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \\ &= -\int_{0}^{p^{\ominus}} T\left(\frac{\partial^2 V_{\mathrm{m}}}{\partial T^2}\right)_p \mathrm{d}p \quad (\text{据式(3-53)})\end{aligned}$$

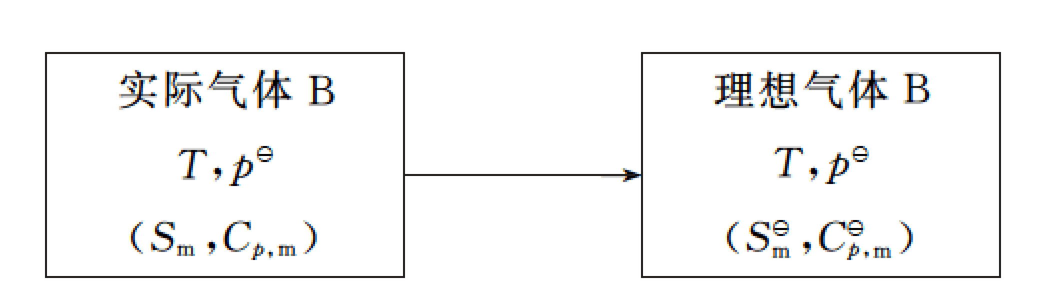


图 5-11　气体摩尔熵和摩尔热容的非理想性修正

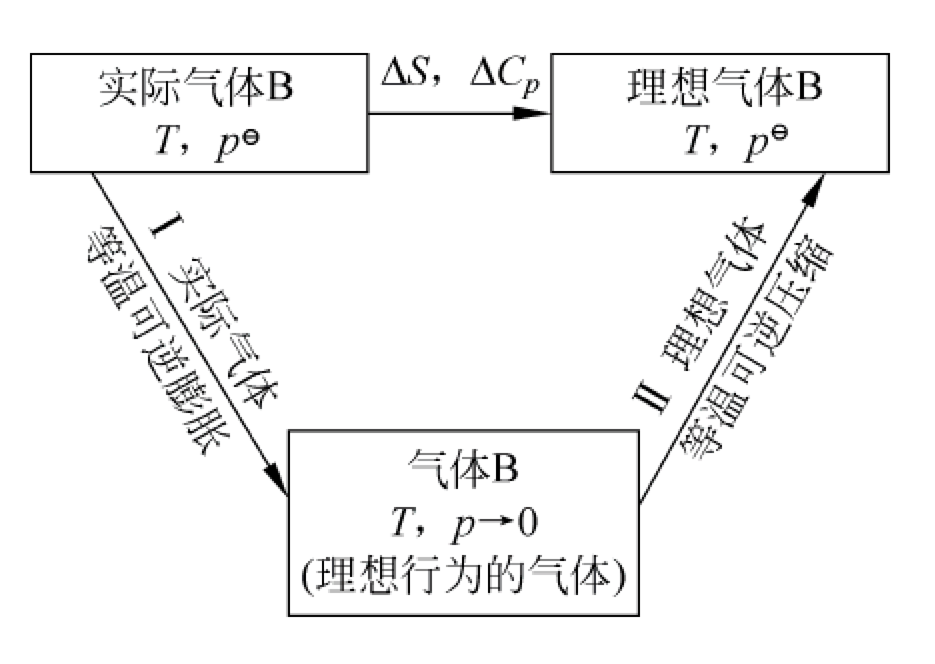


图 5-12　修正值的计算

由以上结果可知,要计算修正值 ΔS 和 ΔC_p,只要知道实际气体的状态方程即可,通常利用 Berthelot 方程进行这种修正。以上所讨论的 S_{m} 和 $C_{p,\mathrm{m}}$ 的非理想性修正方法同样适用于其他热力学函数。

5.5　Raoult 定律和理想溶液

在本节我们将介绍关于溶液的一个经验定律——Raoult(拉乌尔)定律,由此定义出理想溶液。然后通过化学势来讨论理想溶液的性质。

5.5.1　Raoult 定律

Raoult 做了许多实验来测量溶液上方溶剂的蒸气压。将非挥发性溶质 B 溶于溶剂 A 中,溶液上方与之平衡共存的蒸气的压力,即为溶剂气体的压力 p_{A},可以直接由压力计读出。

在大量实验的基础上,1887 年 Raoult 发现:在一定温度下,稀薄溶液中溶剂的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数。此结论称为 Raoult 定律,用公式表示为

$$p_{\mathrm{A}} = p_{\mathrm{A}}^{*} x_{\mathrm{A}} \tag{5-72}$$

其中 p_A^* 是与溶液同温(同压)的纯溶剂的蒸气压。由于 $p_A^* = f(T, p)$,所以式(5-72)表明 $p_A = f(T, p, x_A)$,即 p_A 取决于溶液的状态,是溶液的性质。

Raoult 定律虽然最初是由非挥发性溶质的溶液总结出来的,但后来人们发现,对于挥发性溶质的溶液也是正确的,此时公式中的 p_A 是溶液上方溶剂的蒸气分压。因此,Raoult 定律适用于任何稀薄溶液,它反映了稀薄溶液中溶剂的蒸气分压与溶液组成的关系。

溶液应该稀到什么程度,溶剂才服从 Raoult 定律呢?这是人们希望知道的问题,遗憾的是不存在一个统一的标准。经验表明,不同的 A 和 B 形成的溶液,Raoult 定律的适用范围不同,相互差异很大。有的只有当溶液浓度很稀时才行,但有的较稀即可,也有的溶液其浓度相当大之后仍能服从 Raoult 定律。人们发现,A 和 B 两种分子的大小和结构越相近,则适用的浓度范围就越宽。对任何溶液,当 $x_A \to 1$ 时都能严格服从 Raoult 定律。

在稀薄溶液中,每个 A 分子周围几乎全是其他 A 分子,因此溶液中 A 分子所处的环境与纯 A 中情况基本相同,因而 A 分子从溶液中逸出的能力与纯 A 中的分子相同,只是溶液中 A 分子比纯溶剂中的数量少些,于是只要将纯溶剂的蒸气压打一点折扣就是溶液上方溶剂的蒸气分压,即 $p_A^* x_A$。这就是 Raoult 定律。

5.5.2　理想溶液及其化学势

若溶液中的任一组分在全部浓度范围内都严格服从 Raoult 定律,则称为理想溶液。所以对于理想溶液,不论其浓度如何,溶剂和溶质的蒸气分压均可由 Raoult 定律求得。例如,液体 A 和液体 B 形成理想溶液,则

$$\left.\begin{aligned} p_A &= p_A^* x_A \quad (1 > x_A > 0) \\ p_B &= p_B^* x_B \quad (0 < x_B < 1) \end{aligned}\right\} \tag{5-73}$$

若 f_{A-A},f_{B-B}和 f_{A-B}分别代表 A—A 分子、B—B 分子和 A—B 分子的平均相互作用力,则在理想溶液中有

$$f_{A-A} = f_{B-B} = f_{A-B} \tag{5-74}$$

因此,理想溶液中任意分子对的作用力相等,其中每一个分子所受到的作用力与它在纯液体中相同。这就是理想溶液的微观特征。

例 5-9　已知在 100℃时己烷(A)和辛烷(B)的蒸气压分别为 244.78kPa 和 47.12kPa,且两者形成理想溶液。

(1) 试求质量分数 $w_B = 0.5$ 的溶液上方己烷和辛烷的蒸气分压以及蒸气总压各等于多少;

(2) 在 101.325kPa 时某溶液的沸点恰为 100℃,试求该溶液的组成以及蒸气组成。

解:(1) A 和 B 的相对分子质量分别为 86 和 114,则

$$x_B = \frac{50/114}{50/114 + 50/86} = 0.43$$

$$x_A = 1 - x_B = 0.57$$

所以据 Raoult 定律,p_A,p_B 和总压 p 分别为

$$p_A = p_A^* x_A = 244.78 \times 0.57\text{kPa} = 139.52\text{kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = 47.12 \times 0.43\text{kPa} = 20.26\text{kPa}$$

$$p = p_A + p_B = (139.52 + 20.26)\text{kPa} = 159.78\text{kPa}$$

(2) 当溶液沸腾时

$$p_A + p_B = 101.325\text{kPa}$$

即

$$p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = 101.325\text{kPa}$$

$$244.78 x_A + 47.12(1 - x_A) = 101.325$$

解得

$$x_A = 0.274, \quad x_B = 1 - x_A = 0.726$$

$$p_A = 244.78 \times 0.274\text{kPa} = 67.07\text{kPa}$$

所以气相中 A 的摩尔分数 y_A 为

$$y_A = p_A/101.325\text{kPa} = 67.07/101.325 = 0.662$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.338$$

严格服从式(5-74)的溶液系统是不存在的,但在有些情况下,如异构体混合物(如间二甲苯和邻二甲苯)、同位素混合物等可看做理想溶液。此外,许多同系物形成的溶液,如苯和甲苯、甲醇和乙醇等均可近似作为理想溶液。

尽管一般溶液大都不能作为理想溶液处理,但是因为理想溶液服从的规律比较简单,并且实际上许多溶液在一定浓度范围内的某些性质常表现得很像理想溶液。另外,在许多情况下只要将理想溶液的公式做一些修正,就能用之于非理想溶液,所以引入理想溶液的概念,不仅有理论价值,而且也有实际意义。

为了讨论理想溶液的化学势,我们假设溶液与其蒸气呈平衡,则溶剂 A 在溶液中的化学势与气相中相等,记作

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A(\text{g})$$

其中符号"sln"代表溶液,"g"代表蒸气。若液面上的气体为理想气体,则

$$\mu_A(\text{g}) = \mu_A^\ominus + RT\ln\frac{p_A}{p^\ominus}$$

因为是理想溶液,$p_A = p_A^* x_A$,代入上式,得

$$\mu_A(\text{g}) = \mu_A^\ominus + RT\ln\frac{p_A^* x_A}{p^\ominus} = \mu_A^\ominus + RT\ln\frac{p_A^*}{p^\ominus} + RT\ln x_A$$

其中前两项之和代表温度为 T 压力为 p_A^* 的气体的化学势,记作 $\mu_A(\text{g}, T, p_A^*)$。由于 p_A^* 是纯溶剂的蒸气压,所以

$$\mu_A(\text{g}, T, p_A^*) = \mu_A^*(\text{l}, T, p)$$

由于纯液体的蒸气压 p_A^* 是 T 和 p 的函数,所以此式右端的自变量为 T 和 p。将此式代入前式得

$$\mu_A(\text{g}) = \mu_A^*(\text{l}, T, p) + RT\ln x_A$$

即

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^*(\text{l}, T, p) + RT\ln x_A \tag{5-75}$$

通常选 101325Pa 的纯 A 液体作标准状态，显然式(5-75)中的 $\mu_A^*(l,T,p)$ 并不是标准状态的化学势，因为其中 p 是溶液的压力，一般并不严格等于标准压力。

$$\text{纯 A}(l,T,p^\ominus)\xrightarrow{\Delta\mu_A^*}\text{纯 A}(l,T,p)$$

由基本关系式知

$$\Delta\mu_A^* = \Delta G_m = \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A}\,dp$$

其中 $V_{m,A}$ 是纯 A 液体的摩尔体积。同时

$$\Delta\mu_A^* = \mu_A^*(l,T,p) - \mu_A^\ominus$$

所以

$$\mu_A^*(l,T,p) = \mu_A^\ominus + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A}\,dp$$

将此式代入式(5-75)得

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^\ominus + RT\ln x_A + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A}\,dp \tag{5-76}$$

此式是理想溶液中溶剂 A 的化学势表示式。其中标准状态如前所述是 101325Pa(即标准压力)的纯溶剂，$\mu_A^\ominus$ 与溶液的压力和组成无关，所以 $\mu_A^\ominus$ 只是 T 的函数。右端的后两项之和是溶液中 A 的化学势与标准状态化学势的差值，其中 $RT\ln x_A$ 代表由于溶液的浓度(x_A)与标准态浓度($x_A^\ominus=1$)不同而造成的化学势差异，而 $\int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A}\,dp$ 则代表由于溶液的压力与标准压力不同而造成的化学势差异。显然，当 $p=101325\text{Pa}$ 时，积分值为零。在通常情况下，溶液的压力不是很大，此积分数值很小，与 $RT\ln x_A$ 值相比，在实际数字计算时常常可以将积分项忽略。这是由于凝聚系统的状态函数(包括化学势)对于压力变化具有不敏感性的必然结果。

理想溶液中的所有组分都服从同一规律——Raoult 定律，因而理想溶液中区分溶剂和溶质是没有意义的。也就是说，表达式(5-76)也适用于溶质 B，推导过程与上面完全相同：

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^\ominus + RT\ln x_B + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,B}\,dp \tag{5-77}$$

其中标准态是 101325Pa 下的纯 B 液体，$V_{m,B}$ 是纯 B 的摩尔体积。有时称此式是理想溶液的热力学定义。因此，若溶液中的任一组分 B 的化学势都能够用式(5-77)表示，则称是理想溶液。这里的下标 B 已不只代表溶质，而是任意组分。

5.5.3　理想溶液的通性

以下由化学势证明理想溶液的几个性质。如图 5-13 所示，在等温等压下将不同的纯液体相混合形成理想溶液，则此混合过程具有如下四个特性：

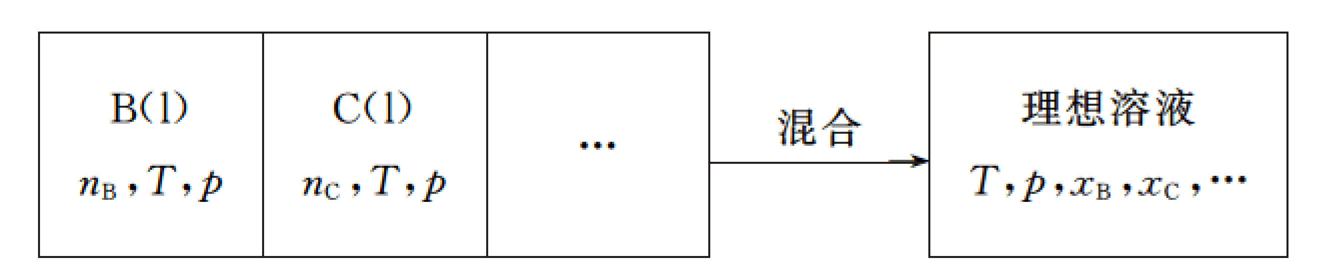


图 5-13　等温等压下理想溶液的配制过程

1. 没有热效应

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0 \tag{5-78}$$

若以 B 代表其中的任一物质：

$$\Delta_{\text{mix}}H = H_2 - H_1 = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}H_{\text{B}} - \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}H_{\text{m,B}} = \sum_{\text{B}} n_{\text{B}}(H_{\text{B}} - H_{\text{m,B}}) \tag{5-79}$$

其中 H_{B} 是理想溶液中物质 B 的偏摩尔焓，$H_{\text{m,B}}$是混合前状态为 T,p 的纯液体 B 的摩尔焓。溶液中 B 的化学势

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{\ominus} + RT\ln x_{\text{B}} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{\text{m,B}}\text{d}p$$

由于

$$\mu_{\text{B}}^{\ominus} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{\text{m,B}}\text{d}p = \mu_{\text{B}}^{*}(\text{l},T,p)$$

所以前式可写作

$$\mu_{\text{B}} = \mu_{\text{B}}^{*}(\text{l},T,p) + RT\ln x_{\text{B}}$$

两端同除以 T 后对 T 求偏微商得

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_{\text{B}}}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,n_{\text{B}},n_{\text{C}},\cdots} = \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_{\text{B}}^{*}}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,n_{\text{B}},n_{\text{C}},\cdots} + \left[\frac{\partial(R\ln x_{\text{B}})}{\partial T}\right]_{p,n_{\text{B}},n_{\text{C}},\cdots}$$

即

$$-\frac{H_{\text{B}}}{T^2} = -\frac{H_{\text{B}}^{*}}{T^2} + 0 = -\frac{H_{\text{m,B}}}{T^2}$$

所以

$$H_{\text{B}} = H_{\text{m,B}}$$

因此，理想溶液中任一物质的偏摩尔焓等于混合前该物质的摩尔焓。将此结果代入式(5-79)得

$$\Delta_{\text{mix}}H = 0$$

由于理想溶液中各种分子间的相互作用相同，都等于它们在纯液体中的相互作用，即混合前后分子间的相互作用没有任何改变，因而混合过程没有热效应。

2. 没有体积效应

$$\Delta_{\text{mix}}V = 0 \tag{5-80}$$

这是由于混合前后分子间作用力不变，所以混合后不会发生体积改变。此式的证明与式(5-78)相似，请读者自己证明。

用同样的方法，还可证明理想溶液的下面两个性质。

3. 熵增加

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}\ln x_{\text{B}} \tag{5-81}$$

4. Gibbs 函数减少

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT\sum_{\text{B}} n_{\text{B}}\ln x_{\text{B}} \tag{5-82}$$

混合过程是绝热不可逆(自发)过程,因而是熵增加过程,又因为等温等压,所以 Gibbs 函数减少。这两个热力学基本原理可由上面两式得到验证。

在等温等压下,不同纯液体混合形成理想溶液的过程是无热效应、无体积效应、熵增加、Gibbs 函数减少的过程。这些特性统称为理想溶液的通性,也叫做理想溶液的混合性质。从以上讨论不难看出,理想溶液的通性与前面讨论过的理想气体的混合性质相同,因此人们将理想气体混合物和理想溶液统称为理想混合物。理想气体与理想溶液在热力学性质上表现出许多共性,例如两者都有相同的 $\Delta_{\text{mix}}H$,$\Delta_{\text{mix}}V$,$\Delta_{\text{mix}}S$ 和 $\Delta_{\text{mix}}G$ 等混合性质。这是因为它们都是在极限情况下抽象化的概念,二者的微观特征具有共同之处。理想溶液的微观模型是各种分子间作用力都相等,$f_{\text{A-A}} = f_{\text{A-B}} = f_{\text{B-B}} = \cdots$。理想气体混合物同样满足这些关系,因为这些作用力都等于为零。这就是两者表现出共性的根本原因,但是它们也各有自己的特性,这是由于二者的微观实质不同:理想气体混合物中各分子之间不存在相互作用,分子本身没有大小;而理想溶液中各分子间存在着相互作用,只是这些相互作用力彼此相等而已。另外,分子本身的总体积与溶液的体积相比非但不能忽略,而且所占比重很大,所以,决不能因为两者在热力学性质上有许多共性就简单地认为两者之间没有区别。事实上,由于它们的上述区别,使得它们的许多性质及处理方法都不相同。例如,理想气体混合物的容量性质(体积除外)可以按组分进行加和,例如由 A 和 B 构成的理想气体混合物的熵等于其中气体 A 的熵与气体 B 的熵之和,而对理想溶液这样加和却是完全错误的。

5.6　Henry 定律和理想稀薄溶液

Raoult 定律是稀薄溶液的一个经验定律,下面介绍稀薄溶液的另一个经验定律。

5.6.1　Henry 定律

19 世纪初,人们做了大量实验测定气体在液体中的溶解度。在一定温度下,气体的溶解度随气体压力变大而增加。在实验基础上,1803 年 Henry(亨利)指出:在一定温度下,若气体在液体中的溶解度不大,则溶解度与气体的压力成正比。这就是 Henry 定律。

气体作为溶质,通常用 B 表示。溶解度是溶解达平衡时溶液的浓度,此时气体的压力是溶液上方溶质 B 的蒸气分压,因此 Henry 定律还可以表述为:在一定温度下,稀薄溶液中溶质的蒸气分压与溶液的浓度成正比,即 $p_{\text{B}} \propto x_{\text{B}}$,写成等式为

$$p_{\text{B}} = k_x x_{\text{B}} \tag{5-83}$$

其中比例常数 k_x 称 Henry 常数,它与溶液的 T,p 以及 A 和 B 的本性有关,与压力具有相同的单位(Pa)。由式(5-83)可以看出,Henry 定律反映了稀薄溶液中溶质的蒸气分压与溶液组成的关系。

Henry 定律是一条经验定律,最初由气体溶解实验提出,后来人们发现它适用于所有挥

发性溶质的稀薄溶液。溶液越稀,溶质越能较好地服从 Henry 定律,因而 Henry 定律是个极限定律。在严格服从 Henry 定律的溶液中,溶质分子周围几乎全是溶剂分子,因而溶质分子所受的作用是溶剂分子对它的作用力,因此可以说,若溶液中某种物质的分子完全处于溶剂分子的包围之中,则该物质就服从 Henry 定律。

除了满足"稀薄溶液"条件之外,应用 Henry 定律时还须注意以下三点:

(1) 溶质 B 在气相和溶液中的分子形态必须相同。例如稀的氨水与氨气达到平衡时,Henry 定律中的 x_B 是指溶液中的 NH_3 分子的摩尔分数 $x(NH_3)$,以 NH_4^+ 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 形式存在的氨不应计入 x_B 中。

(2) 在压力不大时,混合气体溶于同一溶剂,Henry 定律可分别适用于每一种气体。

(3) 因为只有当溶液很稀时才服从 Henry 定律,而在很稀的溶液中其他浓度(如 b_B,c_B,…)均与 x_B 成正比,因此 Henry 定律还可写成其他形式,其中常用的有以下两种

$$p_B = k'_b b_B, \quad p_B = k'_c c_B$$

为了使常数 k'_b 和 k'_c 与 k_x 有相同的单位,为此我们将上述公式写作

$$p_B = k_b \cdot \frac{b_B}{b^\ominus} \tag{5-84a}$$

$$p_B = k_c \cdot \frac{c_B}{c^\ominus} \tag{5-84b}$$

其中 $b^\ominus$ 和 $c^\ominus$ 分别称标准质量摩尔浓度和标准物质的量浓度,习惯取 $b^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,$c^\ominus = 1000\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$。这样 k_b 和 k_c 的单位均为 Pa。显然,以上三种 Henry 常数(k_x,k_b 和 k_c)相互关联,可以互相换算。

式(5-83)在外观上虽与 Raoult 定律相仿,但 k_x 一般并不是 $x_B = 1$ 时的 p_B,即 $k_x \neq p_B^*$。这是由于当 x_B 接近于 1 时,溶液已不服从 Henry 定律了。如图 5-14,图中实线为溶液上方 B 的分压与溶液浓度 x_B 的关系,虚线为式(5-83)的曲线。可以看出,在最左端一段两线重合,即只有浓度很稀的溶液才服从 Henry 定律,在其他浓度时则不服从,例如当 $x_B = 1$ 时,$p_B^* \neq k_x$。

当 $x_B \to 0$ 时,溶质 B 的分子数很少,它周围几乎都是溶剂 A 的分子。显然这时 B 分子所处的环境与纯液体 B 中不相同,它所受的作用力也显然不同。所以 B 分子从溶液中逸出的能力与从纯 B 中逸出的能力大不相同,于是比例常数 k_x 就不同于 p_B^*。由此可知,k_x 取决于溶剂分子对溶质分子作用力的大小,因此在一定温度和压力下 k_x 既与溶质的性质有关,也与溶剂的性质有关:①当溶剂分子对溶质分子的作用力 f_{A-B} 大于溶质分子本身间的作用力 f_{B-B} 时,溶液中 B 分子的逸出能力就小于纯 B 中的分子,此时则表现为 $k_x < p_B^*$;②当 f_{A-B} 小于 f_{B-B} 时,溶液中 B 分子的逸出能力就大于纯 B 中的分子,则 $k_x > p_B^*$;③当 f_{B-B} 恰等于 f_{A-B} 时,溶液中的 B 分子与纯 B 中分子的逸出能力相同,则 $k_x = p_B^*$。在这种情况下 Henry 定律与 Raoult 定律变为一个定律,理想溶液就属于这种情况。

Henry 定律是极限定律,当 $x_B \to 0$ 时才是严格正确的,因此

$$k_x = \lim_{x_B \to 0} \frac{p_B}{x_B}$$

为了测定 Henry 常数 k_x,需配制多个不同浓度的溶液,分别测定它们的 p_B,据实验结果作图 p_B/x_B-x_B,如图 5-15 所示。然后将曲线外推至 $x_B = 0$ 处,便得到该温度下的 k_x 值。表 5-2 为 CO_2 在水中的 k_x 值。

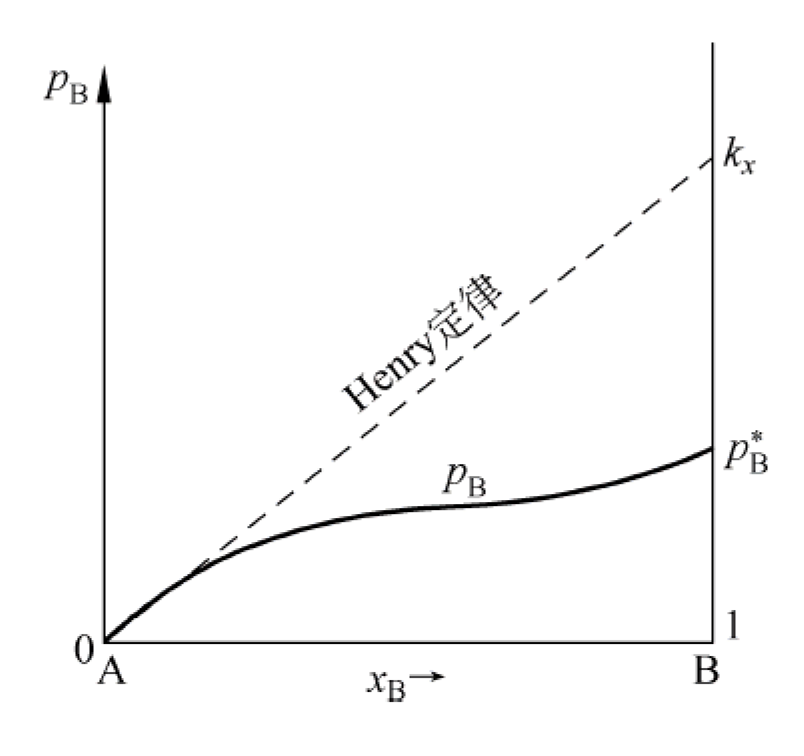


图 5-14　关于 $k_x \neq p_B^*$ 的说明

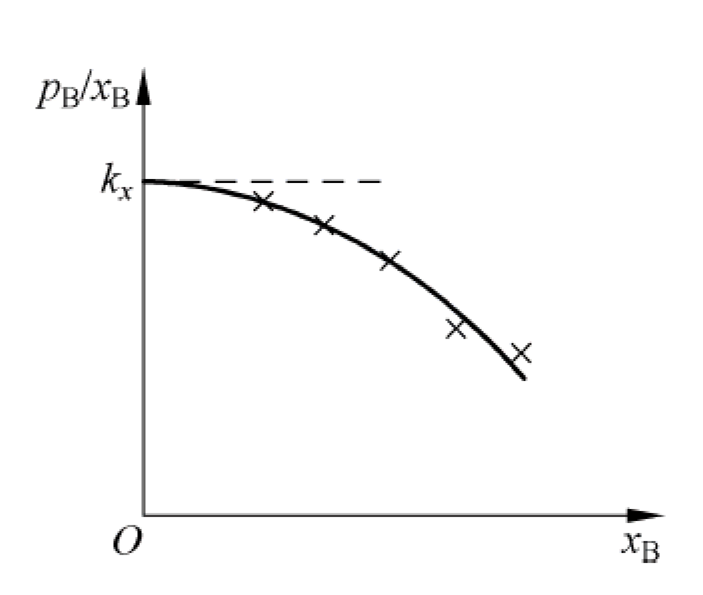


图 5-15　Henry 常数的测量

表 5-2　CO_2 溶于水中的 Henry 常数 k_x

T/K	273.2	283.2	293.2	303.2	313.2	323.2	333.2
$k_x \times 10^{-10}$/Pa	0.738	1.05	1.44	1.88	2.36	2.87	3.46

与 T 对 k_x 的影响相比，p 对 k_x 的影响较小，一般压力变化不大时可不予考虑。表 5-3 列出了几种物质在 298.15K 溶于水和苯中的 k_x 值。

表 5-3　298.15K 时几种物质的 Henry 常数 k_x

物　质	k_x/Pa	
	水为溶剂	苯为溶剂
H_2	7.16×10^9	3.67×10^8
N_2	8.76×10^9	2.39×10^8
O_2	4.44×10^9	1.63×10^8
CO_2	16.6×10^9	0.114×10^8
CH_4	4.18×10^9	0.569×10^8

5.6.2　理想稀薄溶液及其化学势

通常所说的稀薄溶液，不能给人以量的概念，到底浓度低到什么程度才算得上稀薄溶液，并没有一个定量标准。为了给稀薄溶液划定一个定量界限，我们引出理想稀薄溶液的概念。

实验结果表明，若稀薄溶液在某一浓度范围内溶质服从 Henry 定律，则溶剂一定服从 Raoult 定律，这种溶液称为理想稀薄溶液。就是说，一个溶液，当稀到溶质和溶剂分别服从 Henry 定律和 Raoult 定律时，即为理想稀薄溶液。

在理想稀薄溶液中，溶剂和溶质分别服从不同的规律，因此它们的化学势表示式具有不同的具体内容，这是与理想溶液的不同之处。

1. 溶剂的化学势

溶剂服从 Raoult 定律，根据 5.5 节的讨论，其化学势应与理想溶液的相同，即

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^\ominus + RT\ln x_A + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A}\,dp$$

其中标准状态是 101325Pa 的纯溶剂液体。

2. 溶质的化学势

设理想稀薄溶液上方有蒸气与之平衡共存：

$$B(\text{sln}) \rightleftharpoons B(g)$$

则

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B(g)$$

设蒸气是理想气体，上式为

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu^\ominus(g) + RT\ln\frac{p_B}{p^\ominus} = \mu_B^\ominus(g) + RT\ln\frac{k_x x_B}{p^\ominus}$$

$$= \mu_B^\ominus(g) + RT\ln\frac{k_x}{p^\ominus} + RT\ln x_B \tag{5-85}$$

其中 $\mu_B^\ominus(g)$是 101325Pa 的纯理想气体 B 的化学势，所以上式中的 $\mu_B^\ominus(g)+RT\ln(k_x/p^\ominus)$代表温度为 T 压力为 k_x 的理想气体的化学势，记作 $\mu_B(g,T,k_x)$。假设 $x_B=1$(即纯 B 液体)且仍然服从 Henry 定律(这是一种假想)，则该液体的蒸气压恰等于 k_x，如图 5-16 所示，因此该假想液体的化学势等于其蒸气的化学势，记作

$$\mu_B^\triangle(T,p,x_B=1) = \mu_B(g,T,k_x)$$

此种液体，从组成 $x_B=1$ 来讲是纯 B 液体，但它却具有无限稀薄溶液中 B 的性质(服从 Henry 定律)，因此这种液体不是真正的纯 B，为了与纯 B 相区别，用上标“Δ”取代“ * ”。由于 $k_x=f(T,p)$，所以这种假想液体的状态应该用 T 和 p 来描述。这种假想液体与纯 B 的区别如图 5-17 所示。于是式(5-85)可写成

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^\triangle(T,p,x_B=1) + RT\ln x_B \tag{5-86}$$

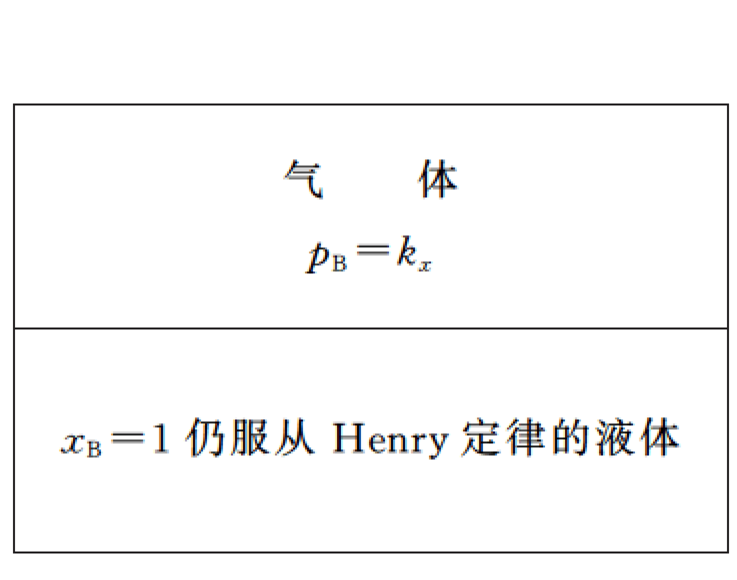


图 5-16　假想状态的液体

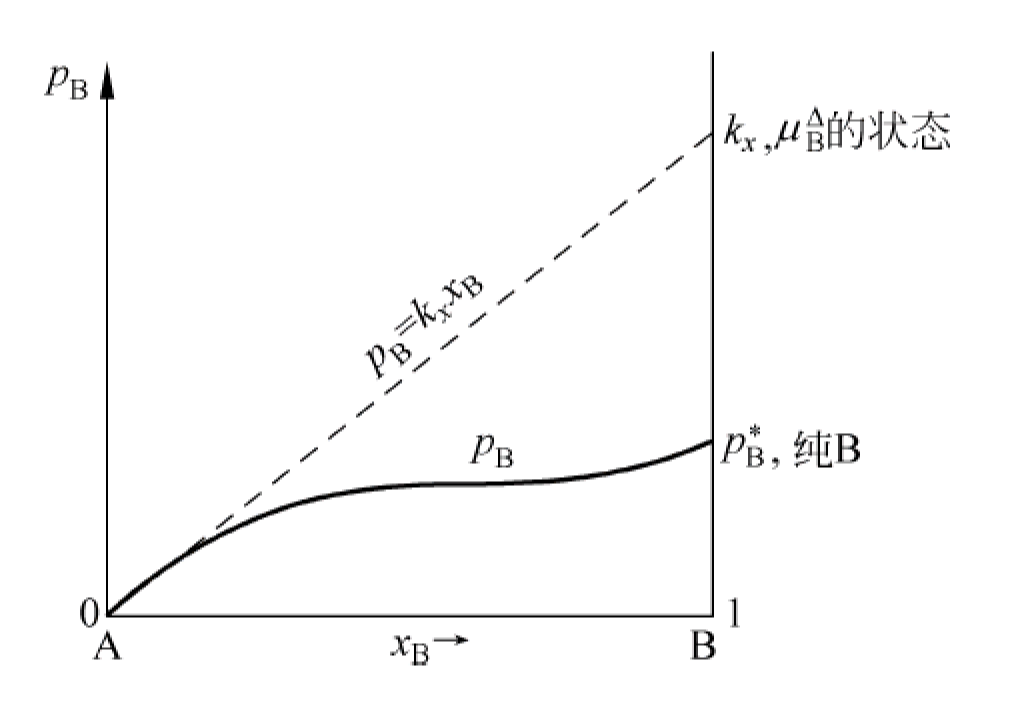


图 5-17　$x_B=1$ 且服从 Henry 定律的液体与纯 B 液体的区别

通常选 101325Pa 的这种假想液体为标准状态，即 101325Pa 下 $x_B=1$ 且服从 Henry 定律 $p_B=k_x x_B$ 的液体。为将标准状态的化学势写入上式，先求 $\mu_B^\triangle$ 与 $\mu_B^\ominus$的差值。

$$\mu_B^\ominus(T,p^\ominus,x_B=1\text{ 且服从 Henry 定律}) \xrightarrow{\Delta\mu} \mu_B^\triangle(T,p,x_B=1)$$

两种状态的浓度和温度相同，只是压力不同，此液体虽然 $x_B=1$ 但却与 $x_B\to0$ 溶液中 B 的

有些性质(例如偏摩尔体积)相同,因而

$$\left(\frac{\partial \mu_B^{\triangle}}{\partial p}\right)_T = V_B^{\triangle} = V_B^{\infty}$$

其中 V_B^{∞} 为无限稀薄($x_B \to 0$)溶液中 B 的偏摩尔体积,对上式积分:

$$\int_{\mu_B^{\ominus}}^{\mu_B^{\triangle}} d\mu_B^{\triangle} = \int_{p^{\ominus}}^{p} V_B^{\infty} dp$$

$$\mu_B^{\triangle} = \mu_B^{\ominus} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_B^{\infty} dp$$

将此式代入式(5-86)得

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^{\ominus} + RT\ln x_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_B^{\infty} dp \tag{5-87}$$

此式就是理想稀薄溶液中溶质化学势的表示式,它与理想溶液中 $\mu_B(\text{sln})$ 的表示式(5-77)有两点不同:①前者的标准状态是 $p^{\ominus}$ 下的纯 B 液体,而这里的标准状态是 $p^{\ominus}$ 下 $x_B=1$ 仍服从 Henry 定律 $p_B=k_x x_B$ 的假想液体,如图 5-17 所示;②前者积分中的被积函数是 B 的摩尔体积 $V_{m,B}$,而式(5-87)中却是无限稀薄溶液中 B 的偏摩尔体积。第二点区别是第一点区别的必然结果。

应该指出,标准状态的选择是任意的,以上为溶质选择假想状态作标准状态完全是为了保持与理想溶液中各组分的化学势具有相同的形式。不难证明,溶质假想标准状态的化学势 $\mu_B^{\ominus}(T, x_B=1$ 且服从 Henry 定律)与 $p^{\ominus}$ 下纯溶质真实液体的化学势 $\mu_B^*(T)$之差为

$$\mu_B^{\ominus}(T, x_B = 1 \text{ 且服从 Henry 定律}) - \mu^*(T) = RT\ln\frac{k_x}{p_B^*}$$

由此可知,若选纯溶质真实液体作标准状态,即令 $\mu_B^{\ominus}=\mu_B^*(T)$,则溶质化学势表示式(5-87)即为

$$\mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT\ln\frac{k_x}{p_B^*} + kT\ln x_B + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_B^{\infty} dp$$

结果不仅与理想系统的形式不同,而且使表示式复杂化。

若将 Henry 定律写作 $p_B=k_b b_B/b^{\ominus}$ 的形式,则式(5-85)为

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B(g) = \mu_B^{\ominus}(g) + RT\ln\frac{p_B}{p^{\ominus}} = \mu_B^{\ominus}(g) + RT\ln\frac{k_b}{p^{\ominus}} + RT\ln\frac{b_B}{b^{\ominus}}$$

$$= \mu_B(g, T, k_b) + RT\ln\frac{b_B}{b^{\ominus}} \tag{5-88}$$

其中 $\mu_B(g, T, k_b)$是温度为 T 压力为 k_b 的理想气体 B 的化学势,如图 5-18,此气体与 $b_B=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$仍服从 Henry 定律 $p_B=k_b b_B/b^{\ominus}$ 的假想溶液平衡共存,即

$$\mu_B^{\square}(T, p, b_B = b^{\ominus}) = \mu_B(g, T, k_b)$$

其中上标“□”表示这种溶液虽浓度高达 $b_B=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$但仍服从 Henry 定律,从图 5-19 可以看出此溶液不是 $b_B=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的真实溶液,而是一个假想的液体。图中 M 点代表 $b_B=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的真实溶液,而 N 点是 $b_B=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$且服从 Henry 定律的溶液。与上述处理方法相类似,选 101325Pa 下 $b_B=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$且服从 Henry 定律 $p_B=k_b b_B/b^{\ominus}$ 的状态为标准状态,则

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^\ominus + RT\ln\frac{b_B}{b^\ominus} + \int_{p^\ominus}^{p} V_B^\infty \mathrm{d}p \tag{5-89}$$

式(5-89)是理想稀薄溶液中溶质化学势的另一种常用的表示式。

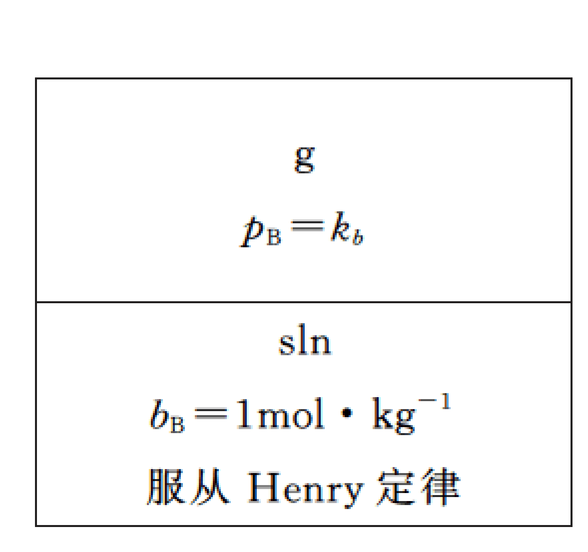


图 5-18 一种假想溶液

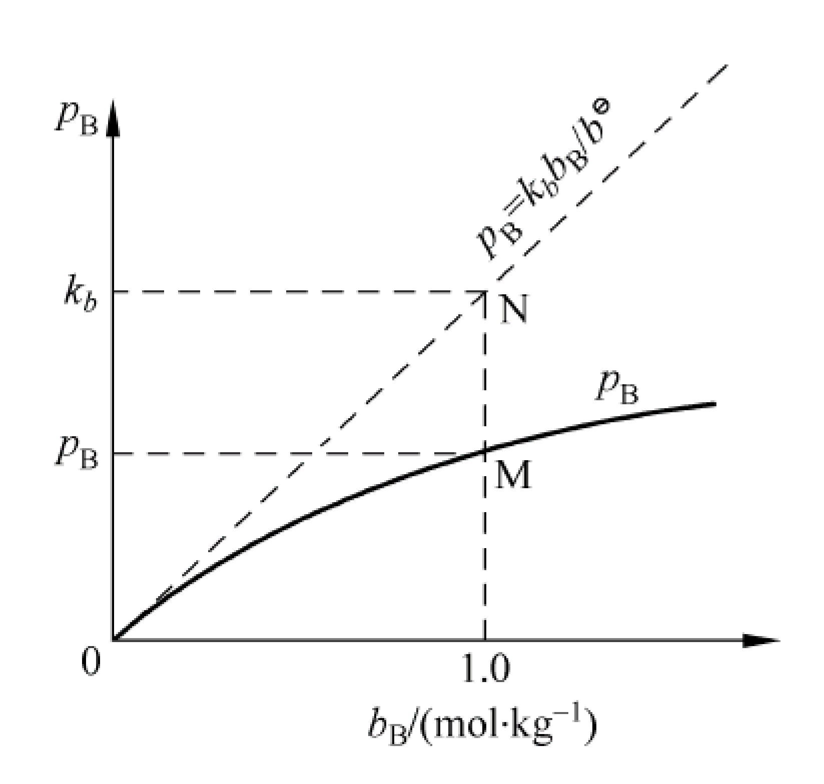


图 5-19 $b_B = 1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 且服从 Henry 定律 $p_B = k_b b_B / b^\ominus$ 的溶液与实际溶液的区别

同理,如果将 Henry 定律写作 $p_B = k_c c_B / c^\ominus$ 的形式,则溶质的化学势表示式为

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^\ominus + RT\ln\frac{c_B}{c^\ominus} + \int_{p^\ominus}^{p} V_B^\infty \mathrm{d}p \tag{5-90}$$

其中标准状态是 101325Pa 下 $c_B = 1000\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 且服从 Henry 定律 $p_B = k_c c_B / c^\ominus$ 的状态,也是个假想的状态,它与 $c_B = 1000\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的实际溶液不同。

化学势是处理溶液问题的基础。以上我们介绍了理想稀薄溶液中溶剂和溶质的化学势,以此为依据,可以对理想稀薄溶液进行热力学计算。

例 5-10 已知 298K,101325Pa 下 B(l)溶于 A(l)的 Henry 常数 $k_x = 45312\text{Pa}$,纯 B(l)的蒸气压为 22656Pa。今有 1mol B 溶于 99mol A 形成理想稀薄溶液,试计算此过程的 $\Delta_{\text{mix}}G$。

解:系统的状态变化如下:

99mol A(l) 298K,101325Pa	1mol B(l) 298K,101325Pa	$\xrightarrow{\Delta_{\text{mix}}G}$	理想稀薄溶液,$x_A = 0.99$ 298K,101325Pa

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= G_2 - G_1 = (n_A\mu_A + n_B\mu_B) - (n_A\mu_A^* + n_B\mu_B^*) \\ &= n_A(\mu_A - \mu_A^*) + n_B(\mu_B - \mu_B^*)\end{aligned} \tag{5-91}$$

$$\begin{aligned}\mu_A - \mu_A^* &= \mu_A^\ominus + RT\ln x_A + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A}\mathrm{d}p - \mu_A^* = \mu_A^* + RT\ln x_A - \mu_A^* \\ &= RT\ln x_A\end{aligned} \tag{5-92}$$

$$\begin{aligned}\mu_B - \mu_B^* &= \mu_B^\ominus + RT\ln x_B + \int_{p^\ominus}^{p} V_B^\infty \mathrm{d}p - \mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT\ln x_B - \mu_B^* \\ &= RT\ln x_B + \mu_B^\ominus - \mu_B^* = RT\ln x_B + \Delta\mu_B \quad (\text{令 } \Delta\mu_B = \mu_B^\ominus - \mu_B^*)\end{aligned}$$

为了求 $\Delta\mu_B$，在纯 B 液体与标准状态之间设计如下途径：

$$\begin{array}{ccc} B(l,298K,p^{\ominus}) & \xrightarrow{\Delta\mu_B} & B(298K,p^{\ominus},x_B=1\text{ 且服从 }p_B=k_x x_B) \\ \text{I}\downarrow \mu_{\text{I}}=0 & & \text{III}\uparrow \Delta\mu_{\text{III}}=0 \\ B(g,298K,22656Pa) & \xrightarrow{\text{II}} & B(g,298K,45312Pa) \end{array}$$

所以

$$\Delta\mu_B = \Delta\mu_{\text{II}} = RT\ln\frac{45312}{22656} = RT\ln 2$$

因此前式为

$$\mu_B - \mu_B^* = RT\ln x_B + RT\ln 2 \tag{5-93}$$

将式(5-92)和式(5-93)代入式(5-91)得

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G &= n_A RT\ln x_A + n_B RT\ln x_B + n_B RT\ln 2 = RT(n_A\ln x_A + n_B\ln 2x_B)\\ &= 8.314\times 298\times(99\ln 0.99 + 1\times\ln 0.02)\text{J}\\ &= -12157\text{J}\end{aligned}$$

5.6.3　依数性

溶液有这样一组性质，这些性质的大小只决定于溶液中溶质的浓度而与溶质的本性无关，即只依赖于溶质的数量，称为依数性。依数性具体包括蒸气压降低、凝固点降低、沸点升高和渗透压，下面分别予以讨论。

1. 蒸气压降低

非挥发性溶质溶于溶剂之后，溶液的蒸气压 p_A 将低于纯溶剂的蒸气压 p_A^*。设此降低值为 Δp，则

$$\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* - p_A^* x_A = p_A^* - p_A^*(1-x_B)$$

即

$$\Delta p = p_A^* x_B \tag{5-94}$$

可见，Δp 只决定于溶剂的本性(p_A^*)及溶质的浓度，而与溶质的本性无关。对于指定的溶剂，不论溶质是什么物质，只要它们的 x_B 相同，则蒸气压的降低值必相同，因此 Δp 是依数性。

在式(5-94)推导过程中用到 $p_A = p_A^* x_A$，所以该式适用于理想稀薄溶液或任意浓度的理想溶液。

2. 凝固点降低

在寒冷的冬天，汽车司机往水箱中加入一些甘油，便能防止水箱结冰。这是因为溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点，称为凝固点降低，其值定义为

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f$$

其中 T_f^* 为纯溶剂的凝固点，T_f 为溶液的凝固点。

对纯液体,凝固点(也称冰点,下同)是指在一定压力(通常为 101325Pa,下同)下固、液共存时的温度。而溶液的凝固点是指,在一定压力下,给溶液降温过程中开始析出固相时的温度。经验和理论都表明,在溶液凝固时如果析出的固相是纯溶剂固体,则溶液一定遵守上述凝固点降低规律,本节讨论的就是这种情况,如图 5-20 所示。

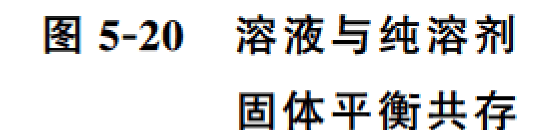


图 5-20 溶液与纯溶剂固体平衡共存

对手纯溶剂 A,在凝固点 T_f^* 时:

$$\mathrm{A(s)} \rightleftharpoons \mathrm{A(l)}$$

则

$$\mu_{\mathrm{A}}(\mathrm{s}, T_f^*, p) = \mu_{\mathrm{A}}(\mathrm{l}, T_f^*, p)$$

若往液相中加入一些溶质 B,根据前面的讨论可知,A 的化学势将由于 B 的加入而降低,于是固、液两相中 A 的化学势不再相等,而是

$$\mu_{\mathrm{A}}(\mathrm{s}, T_f^*, p) > \mu_{\mathrm{A}}(\mathrm{sln}, T_f^*, p)$$

于是固体溶剂便自动地溶化进入溶液,直至系统变为均相为止,因此 T_f^* 不是溶液的冰点。欲使溶液凝固必须将温度降至比 T_f^* 低的某个温度,即 $T_f < T_f^*$。这就是溶液凝固点降低的热力学原因。

如图 5-20,在溶液的凝固点时,含 A 为 x_{A} 的溶液与纯 A(s)平衡共存:

$$\mathrm{A(sln)} \rightleftharpoons \mathrm{A(s)} \tag{5-95}$$

则

$$\mu_{\mathrm{A}}(T, p, x_{\mathrm{A}}) = \mu_{\mathrm{A}}^*(\mathrm{s}, T, p)$$

显然此处的 T 是凝固点。两端取微分:

$$\mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}}(T, p, x_{\mathrm{A}}) = \mathrm{d}\mu_{\mathrm{A}}^*(\mathrm{s}, T, p)$$

在等压下(通常 $p=101325\mathrm{Pa}$),上式为

$$-S_{\mathrm{A}}(\mathrm{sln})\mathrm{d}T + \left[\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}}(\mathrm{sln})}{\partial x_{\mathrm{A}}}\right]_{T,p} \mathrm{d}x_{\mathrm{A}} = -S_{\mathrm{m,A}}(\mathrm{s})\mathrm{d}T \tag{5-96}$$

如果溶液是理想稀薄溶液或理想溶液,则

$$\mu_{\mathrm{A}}(\mathrm{sln}) = \mu_{\mathrm{A}}^{\ominus} + RT\ln x_{\mathrm{A}} + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{\mathrm{m,A}}\mathrm{d}p$$

$$\left[\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}}(\mathrm{sln})}{\partial x_{\mathrm{A}}}\right]_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_{\mathrm{A}}^{\ominus}}{\partial x_{\mathrm{A}}}\right)_{T,p} + RT\left(\frac{\partial \ln x_{\mathrm{A}}}{\partial x_{\mathrm{A}}}\right)_{T,p} + \left[\frac{\partial}{\partial x_{\mathrm{A}}}\left(\int_{p^{\ominus}}^{p} V_{\mathrm{m,A}}\mathrm{d}p\right)\right]_{T,p}$$

$$= 0 + \frac{RT}{x_{\mathrm{A}}} + 0 = \frac{RT}{x_{\mathrm{A}}}$$

代入式(5-96):

$$-S_{\mathrm{A}}(\mathrm{sln})\mathrm{d}T + \frac{RT}{x_{\mathrm{A}}}\mathrm{d}x_{\mathrm{A}} = -S_{\mathrm{m,A}}(\mathrm{s})\mathrm{d}T$$

$$RT\mathrm{d}\ln x_{\mathrm{A}} = [S_{\mathrm{A}}(\mathrm{sln}) - S_{\mathrm{m,A}}(\mathrm{s})]\mathrm{d}T$$

$$= -\Delta S\mathrm{d}T = -\frac{\Delta H}{T}\mathrm{d}T \tag{5-97}$$

其中 ΔS 和 ΔH 分别为式(5-95)所示可逆过程的熵变和焓变(即在凝固点时溶液中 1molA 可逆地凝固成纯 A(s)时的熵变及焓变),因为该溶液中溶剂的偏摩尔焓等于纯溶剂的摩尔焓,所以

$$\Delta H = \Delta_{l}^{s} H_{m,A} = -\Delta_{s}^{l} H_{m,A}$$

$\Delta_{l}^{s} H_{m,A}$和 $\Delta_{s}^{l} H_{m,A}$分别为纯 A 的摩尔凝固热和摩尔熔化热。代入式(5-97)并积分：

$$\int_{1}^{x_A} \mathrm{d}\ln x_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{s}^{l} H_{m,A}}{RT^2} \mathrm{d}T$$

假设纯 A 的摩尔熔化热不随 T 变化，则上式为

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{s}^{l} H_{m,A}}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right) \tag{5-98}$$

纯溶剂的凝固点 T_f^* 和摩尔熔化热 $\Delta_{s}^{l} H_{m,A}$可由手册中查得，故只要知道溶液的浓度，即可由式(5-98)计算溶液的凝固点。此式是溶液的凝固点降低公式，它适用于理想稀薄溶液或任意浓度的理想溶液，但因为人们一般不用此式计算稀薄溶液的凝固点降低，所以我们将它称为理想溶液的凝固点降低公式。

通常情况下，只有当 $x_B \ll 1$ 时溶液才是理想稀薄溶液，此时式(5-98)有更简单的形式。将上式写成

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{s}^{l} H_{m,A}(T_f - T_f^*)}{RT_f^* T_f}$$

即

$$-x_B - \frac{x_B^2}{2} - \frac{x_B^3}{3} - \cdots = \frac{-\Delta_{s}^{l} H_{m,A} \Delta T_f}{RT_f^* T_f}$$

由于 $x_B \ll 1$，左端级数可略去高次项，右端 $T_f^* T_f \approx T_f^{*2}$，因此前式可简写成

$$-x_B = \frac{-\Delta_{s}^{l} H_{m,A} \Delta T_f}{RT_f^{*2}}$$

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^{*2}}{\Delta_{s}^{l} H_{m,A}} x_B \approx \frac{RT_f^{*2}}{\Delta_{s}^{l} H_{m,A}} \cdot \frac{n_B}{n_A} = \frac{RT_f^{*2} M_A}{\Delta_{s}^{l} H_{m,A}} \cdot \frac{n_B}{n_A M_A}$$

其中 n_B，n_A 分别为 B 和 A 的物质的量；M_A 是 A 的摩尔质量，单位为 $\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$，则

$$\frac{n_B}{n_A M_A} = b_B$$

若令

$$K_f = \frac{RT_f^{*2} M_A}{\Delta_{s}^{l} H_{m,A}}$$

则前式可写成

$$\Delta T_f = K_f b_B \tag{5-99}$$

此式称为理想稀薄溶液的凝固点降低公式，其中 b_B 是溶液的质量摩尔浓度，K_f 叫做凝固点降低常数。由 K_f 定义式可知，它只决定于溶剂的本性，因此是溶剂的特性参数。常用溶剂的 K_f 可由手册上直接查得，表 5-4 列出了几种溶剂的 K_f。对于同样浓度的溶液，K_f 值越大，则凝固点降低值越大。在具体实验时，往往喜欢选 K_f 值较大的液体做溶剂，这样会减小实验的相对误差。

表 5-4　几种溶剂的凝固点降低常数

溶　剂	水	醋酸	苯	环己烷	萘	樟脑
T_f^* /K	273.2	289.8	278.7	279.7	353.4	446.2
$K_f/(\mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}})$	1.86	3.90	5.10	20	7.0	40

求 K_f 一般有两种方法：①测不同浓度溶液的 ΔT_f，作 $\Delta T_f/b_B$-b_B 图，然后外推求 $b_B\to 0$ 时 $\Delta T_f/b_B$ 的极限值；②用量热法求 $\Delta_s^l H_{m,A}$，代入定义式求 K_f。

3. 沸点升高

液体处于沸点时，其蒸气压等于外压(通常为 101325Pa)。对于非挥发性溶质的溶液，由于蒸气压降低，所以沸点必升高。如图 5-21 所示，由于溶液的蒸气压曲线处于纯溶剂蒸气压曲线之下，所以 $T_b > T_b^*$。定义沸点升高

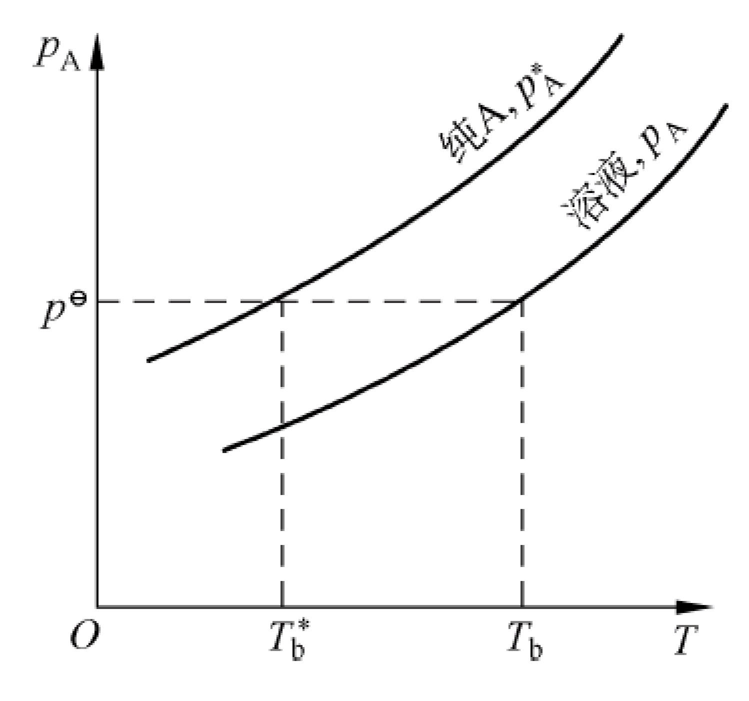


图 5-21　沸点升高现象的说明

$$\Delta T_b = T_b - T_b^*$$

当溶液与等于外压(101325Pa)的蒸气平衡共存时：

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A(\text{g})$$

由此命题出发，利用与 2 中相类似的方法可以得到

$$\ln x_A = \frac{\Delta_l^g H_{m,A}}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*}\right) \tag{5-100}$$

此式适用于理想稀薄溶液或任意浓度的理想溶液，称为理想溶液的沸点升高公式，其中 $\Delta_l^g H_{m,A}$ 是纯溶剂的摩尔气化热。

对于理想稀薄溶液，$x_B \ll 1$，上式可简化为

$$\Delta T_b = K_b b_B \tag{5-101}$$

其中

$$K_b = \frac{RT_b^{*2} M_A}{\Delta_l^g H_{m,A}}$$

K_b 称沸点升高常数，它只决定于溶剂的性质，常用溶剂的 K_b 可由手册上查得，表 5-5 列出了其中的几种。

表 5-5　几种溶剂的沸点升高常数

溶　剂	水	甲醇	乙醇	丙酮	氯仿	苯	四氯化碳
T_b^* /K	373.2	337.7	351.5	329.3	334.4	353.3	349.9
K_b/(K · kg · mol^{-1})	0.52	0.83	1.19	1.73	3.85	2.60	5.02

4. 渗透压

在 18 世纪初叶，人们就发现自然界存在许多半透性的膜，它们有选择地让某种物质自由通过，而对其他物质就像一块挡板一样拒绝它们通过。尽管人们还不清楚这种半透膜的机理，但通过实验发现了一些规律。1784 年，J. A. Nolled 发现，若在一种溶剂(如水)的半透膜两侧分别是纯溶剂和溶液，则溶剂总是由纯溶剂一侧单向地流向溶液一侧，如图 5-22 所示，称为渗透现象。

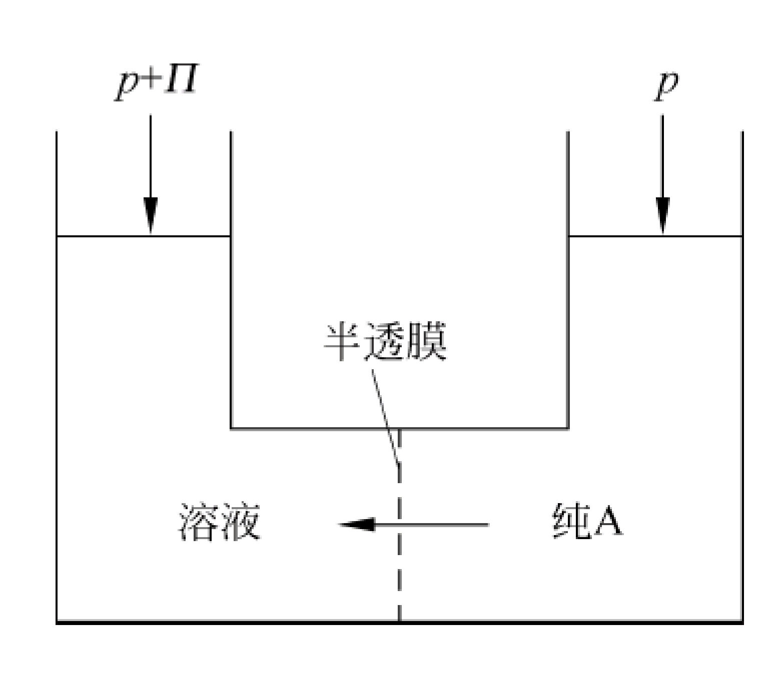


图 5-22　渗透现象和渗透平衡

渗透现象是一种传质过程。若半透膜两侧 T, p 相同，则

$$\mu_A^* = \mu_A^\ominus + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A} \mathrm{d}p$$

$$\mu_A(\mathrm{sln}) = \mu_A^\ominus + RT\ln x_A + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A} \mathrm{d}p$$

因为

$$x_A < 1$$

所以

$$\mu_A^* > \mu_A(\mathrm{sln})$$

即纯溶剂一侧的化学势高于溶液中 A 的化学势，因而产生上述渗透现象。

由

$$\left[\frac{\partial \mu_A(\mathrm{sln})}{\partial p}\right]_{T,n_A,n_B} = V_A > 0$$

可知，若在溶液上方加大压力，其中 A 的化学势将升高。当压力增加到一定程度($p+\Pi$)时，由加压而产生的化学势升高恰好补偿了由于浓度降低(溶液中 A 的浓度低于纯 A)而造成的化学势降低。此时膜两侧 A 的化学势完全相等，渗透过程在宏观上即告停止，称为渗透平衡。当渗透平衡时，溶液一侧较纯溶剂一侧所额外增加的压力，叫做溶液的渗透压，用 Π 表示。

渗透平衡时

$$\mathrm{A}(\mathrm{sln}, T, p+\Pi, x_A) \rightleftharpoons \mathrm{A}(\mathrm{l}, T, p)$$

则

$$\mu_A(T, p+\Pi, x_A) = \mu_A^*(T, p)$$

如果溶液为理想溶液或理想稀薄溶液，则上式可写成

$$\mu_A^\ominus + RT\ln x_A + \int_{p^\ominus}^{p+\Pi} V_{m,A} \mathrm{d}p = \mu_A^\ominus + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A} \mathrm{d}p$$

于是

$$\int_{p}^{p^\ominus} V_{m,A} \mathrm{d}p + \int_{p^\ominus}^{p+\Pi} V_{m,A} \mathrm{d}p = -RT\ln x_A$$

即

$$\int_{p}^{p+\Pi} V_{m,A} \mathrm{d}p = -RT\ln x_A$$

若忽略纯溶剂摩尔体积随压力的变化，则

$$V_{m,A}\Pi = -RT\ln x_A \tag{5-102}$$

此式可用于求理想稀薄溶液或任意浓度的理想溶液的渗透压，称理想溶液的渗透压公式，其中纯溶剂的摩尔体积 $V_{m,A}$ 可从手册中查得或由实验测定。

上式可写成

$$V_{m,A}\Pi = -RT\ln(1-x_B) = -RT\left(-x_B - \frac{x_B^2}{2} - \frac{x_B^3}{3} - \cdots\right)$$

对于理想稀薄溶液，$x_B \ll 1$，则只取级数第一项：

$$V_{m,A}\Pi \approx RTx_B$$

由于

$$x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$$

所以

$$V_{m,A}\Pi = RTn_B/n_A$$

$$n_A V_{m,A}\Pi = RTn_B$$

当溶液很稀时,配制溶液所用溶剂的体积 $n_A V_{m,A}$ 约等于溶液体积 V,因此上式可写成

$$V\Pi = n_B RT$$

$$\Pi = \frac{n_B}{V}RT$$

其中 n_B/V 为单位体积($1m^3$)溶液中所含溶质 B 的物质的量,等于 c_B,所以上式为

$$\Pi = c_B RT \tag{5-103}$$

此式称为 van't Hoff 定律,用于计算理想稀薄溶液的渗透压。

以上我们用热力学方法导出了极稀溶液的渗透压公式(5-103)。1945 年以后,McMillan 和 Mayer 建立了非电解质溶液的统计力学理论。McMillan-Mayer 理论的成果之一是从微观上导出了稀溶液的渗透压公式为

$$\Pi = RT(M_B^{-1}\rho_B + A_2\rho_B^2 + A_3\rho_B^3 + \cdots) \tag{5-104}$$

其中 M_B 是溶质的摩尔质量,单位是 $kg \cdot mol^{-1}$;ρ_B 是体积质量浓度,定义为 $\rho_B = m_B/V$,是 $1m^3$ 溶液中所含溶质的质量;参数 $A_2, A_3, \cdots$ 决定于 T 及溶液中分子间力 f_{B-B}。当溶液极稀时,$\rho_B^2, \rho_B^3, \cdots$ 微不足道,于是 McMillan-Mayer 公式变为

$$\Pi \approx RTM_B^{-1}\rho_B = RT \cdot \frac{m_B}{M_B V} = \frac{n_B}{V} \cdot RT = c_B RT$$

此式即是 van't Hoff 定律。

虽然溶液的浓度和压力都对化学势产生影响,但由于

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A}\right)_{T,p} = \frac{RT}{x_A} \quad 而 \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_{T,x_A} = V_A$$

可见以上两种影响不可等量齐观。相对而言,浓度的影响比压力的影响显著得多。前面提到,渗透压是为了抵消溶液中由溶剂浓度降低所造成的化学势下降而在溶液上方所额外增加的压力。由于化学势对于压力的不敏感性,即使溶液很稀,渗透压的值往往并不很小。一般情况下,当溶液很稀时,其他几个依数性如 $\Delta p, \Delta T_f$ 和 ΔT_b 往往数值很小,相对来说 Π 值就大得多,所以在依数性中渗透压是最灵敏的一个性质,在其他依数性不易测准的情况下,渗透压可以测得很准。表 5-6 列出了 293K,$0.001mol \cdot kg^{-1}$ 水溶液的不同依数性。由此可知,渗透压的测定有较大的实用价值。

表 5-6　293K 时 $0.001mol \cdot kg^{-1}$ 水溶液依数性的比较

名称	数值	说明
蒸气压降低	$\Delta p = 0.053Pa$	很难测量
凝固点降低	$\Delta T_f = 0.002K$	不易测准
渗透压	$\Pi = 2399.8Pa$	容易测量

溶液依数性的测定具有广泛的实际应用。例如,若在溶液上方的额外压力超过渗透压,溶液中 A 的化学势将高于纯 A,于是出现反渗透现象。渗透现象人们研究得较早,而反渗透则从 20 世纪 50 年代之后才得到深入研究,其主要原因是随着高分子化学的蓬勃发展,能

够制备出各种具有高选择性、高渗透性和高强度的半透膜，醋酸纤维素膜就是性能较好的一种。这就为反渗透技术的广泛应用提供了有利条件。反渗透现象最早被航海人员用来制取淡水。后来人们又用反渗透法使溶液提浓，这往往比用蒸发法提浓更为经济、方便，并且能使产品不致因受热而分解，因此反渗透法在化工、医药、食品等工业部门的应用正在不断扩大。在无机化学工业方面，除海水淡化外，还用于地下水及河水的淡化、硬水的软化、重金属的回收等。在有机化学工业方面，用于甘油和食盐等有机物和无机物的分离等。总之，反渗透技术是一个新发展起来的领域，关键问题是半透膜的质量有待进一步提高。另外，在科学研究中人们用凝固点降低性质测定某种新物质的相对分子质量。将精准称量过的物质 B 样品溶于一定量的溶剂中，测定冰点降低值后，便可计算出溶液的浓度，从而求出所用样品的物质的量 n_B，即可求得样品的相对分子质量。但应该注意，依数性公式中的浓度与溶质的粒子是什么无关，因此当溶质在溶液中发生部分离解或缔合时，这样测得的就不是真正的相对分子质量，通常称表观相对分子质量。反之，如果溶质的相对分子质量已知，往往可通过测定凝固点降低来分析溶液中的离解和缔合情况。从理论上讲，测定相对分子质量用渗透压法最为准确，但此法的困难在实验方面，因为一般制备的半透膜并不理想，往往是溶剂与溶质都可透过，所以测定一般化合物的相对分子质量时不用此法。对于高分子溶液，由于溶质分子与溶剂分子的大小相差悬殊，制备理想的半透膜困难不大，所以渗透压法测定高分子化合物的相对分子质量已成为常用的方法之一。

除此之外，凝固点降低还有许多实际应用，例如往水中加一定量的 $CaCl_2$ 可使溶液的冰点降低到 218K，所以工业上常用 $CaCl_2$ 水溶液作冷冻剂来冷却各种产品。汽油、润滑油等的防冻剂也是根据凝固点降低性质而制备的。凝固点降低性质还被用来鉴定物质的纯度，物质越纯，凝固点下降越少。一般金属的 K_f 值都很大，例如 $K_f(Pb)=130K\cdot kg\cdot mol^{-1}$，这表明铅中稍有杂质，熔点就下降得很多。金属的 K_f 值很大，可被用以制取易熔合金，例如保险丝就是 Pb，Bi，Sn，Cd 四种金属组成的易熔合金，其熔点只有 343K，比其中最易熔化的 Sn 的熔点（505K）还低得多。冶金上的造渣过程要求炉渣有一定的熔点，而 SiO_2 的熔点很高，但加入 CaO 后熔点显著下降，所以造渣操作中包含有熔点降低过程。总之，依数性的实际应用是十分广泛的。关于其他应用，以后我们还要提到。

原则上讲，依数性可以应用于电解质溶液。但电解质在溶液中粒子的存在情况较为复杂，有分子、离子、离子对等，这在应用依数性公式时应该引起足够的重视。如果溶液很稀，例如 NaCl 的稀水溶液，可近似认为全电离，此时将 $2b(NaCl)$ 当做溶液的质量摩尔浓度即可。

例 5-11　293.2K 时，乙醚的蒸气压为 58950Pa。今在 100g 乙醚中溶入某非挥发性有机物质 10g，乙醚的蒸气压降为 56793Pa。若为理想稀薄溶液，求该有机物的相对分子质量 M_r。

解：由蒸气压降低公式 $\Delta p=p_A^* x_B$ 得，溶液中该有机物的摩尔分数为

$$x_B=\Delta p/p_A^*=(58950-56793)/58950=0.03659$$

设乙醚和有机物的摩尔质量分别为 M_A 和 M_B，则

$$x_B=\frac{m_B/M_B}{m_B/M_B+m_A/M_A}$$

即

$$0.03659 = \frac{10 \times 10^{-3}/M_B}{10 \times 10^{-3}/M_B + 100 \times 10^{-3}/74 \times 10^{-3}}$$

解得

$$M_B = 195 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 B 的相对分子质量 $M_r = 195$。

*5.6.4　二元溶液中溶剂和溶质性质的相关性

在由 A 和 B 构成的溶液中，化学势 μ_A 和 μ_B 不是相互独立的，它们之间服从 Gibbs-Duhem 公式。化学势是溶液十分重要的性质，在以上两节我们曾从化学势出发讨论了理想溶液和理想稀薄溶液的性质和规律。化学势决定着蒸气压等许多性质，因此二元溶液中 μ_A 和 μ_B 的相关性决定了蒸气压 p_A 和 p_B 之间以及 A 和 B 的许多规律之间都有一定的相互联系。这些相关性主要包括以下四个方面。

(1) μ_A 与 μ_B 的交错关系

由等温等压下偏摩尔量的 Gibbs-Duhem 公式可知

$$x_A \mathrm{d}\mu_A + x_B \mathrm{d}\mu_B = 0$$

这是在等温等压条件下当溶液组成发生变化时所服从的关系。上式可写作

$$x_A \mathrm{d}\mu_A = - x_B \mathrm{d}\mu_B$$

即

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \mu_B}\right)_{T,p} = -\frac{x_B}{x_A}$$

此结果表明，$(\partial \mu_A / \partial \mu_B)_{T,p} < 0$，即当溶液组成变化时，若 μ_B 值增大，则 μ_A 值必同时减小，反之亦然。这就是说，μ_A 与 μ_B 的变化规律总是相反，我们把两者的这种关系称做交错关系。在二元溶液中 μ_A 与 μ_B 表现出这种关系是不难理解的，这是因为 $x_A + x_B = 1$，即一个物质的浓度增大，另一物质的浓度必减小，而每种物质的化学势一般总是随其浓度增大而增大。

(2) p_A 与 p_B 的交错关系

在溶液与其蒸气平衡共存时，溶液中的 μ_A 和 μ_B 必与气相中 A 和 B 的化学势分别相等，于是 Gibbs-Duhem 公式可写作

$$x_A \mathrm{d}\mu_A(\mathrm{g}, T, p_A) + x_B \mathrm{d}\mu_B(\mathrm{g}, T, p_B) = 0$$

其中 p_A 和 p_B 分别为 A 和 B 的蒸气分压。若将蒸气视为理想气体，根据化学势表示式，在溶液等温等压条件下

$$\mathrm{d}\mu_A(\mathrm{g}, T, p_A) = \frac{RT}{p_A}\mathrm{d}p_A$$

$$\mathrm{d}\mu_B(\mathrm{g}, T, p_B) = \frac{RT}{p_B}\mathrm{d}p_B$$

代入前式得

$$\frac{x_A RT}{p_A}\mathrm{d}p_A + \frac{x_B RT}{p_B}\mathrm{d}p_B = 0$$

即

$$\frac{x_A}{p_A}dp_A=-\frac{x_B}{p_B}dp_B$$

由此可得

$$\left(\frac{\partial p_A}{\partial p_B}\right)_{T,p}=-\frac{x_B p_A}{x_A p_B}$$

此结果表明，$(\partial p_A/\partial p_B)_{T,p}<0$，当二元溶液的组成发生变化时，一个蒸气压增大，另一个必同时减小，即 p_A 与 p_B 表现为交错关系。

(3) 若一个组分在全部浓度范围内服从 Raoult 定律，则另一组分也在全部浓度范围内服从 Raoult 定律。

(4) 若溶剂在某一浓度范围内服从 Raoult 定律，则溶质必在相同浓度范围内服从 Henry 定律。

上述第(3)，(4)两个结论，同样可以由 Gibbs-Duhem 公式出发进行证明，但推证步骤较复杂，本书不再赘述。

5.7　非理想溶液

在实际工作中，只有很少一部分溶液可以近似当做理想溶液。大部分溶液在通常浓度范围内不服从理想溶液所遵守的规律(Raoult 定律)，即对理想溶液存在偏差。本节主要讨论对非理想溶液的处理方法。

5.7.1　活度和活度系数

实践发现，非理想溶液对于理想溶液的偏差主要分为以下两种情况：一种情况如图 5-23 所示，其中虚线代表理想溶液，蒸气压 p_A 和 p_B 大于 Raoult 定律的计算值，称为该溶液对于理想溶液具有正偏差；另一种情况，如图 5-24，p_A 和 p_B 小于 Raoult 定律的计算值，称为对理想溶液具有负偏差。

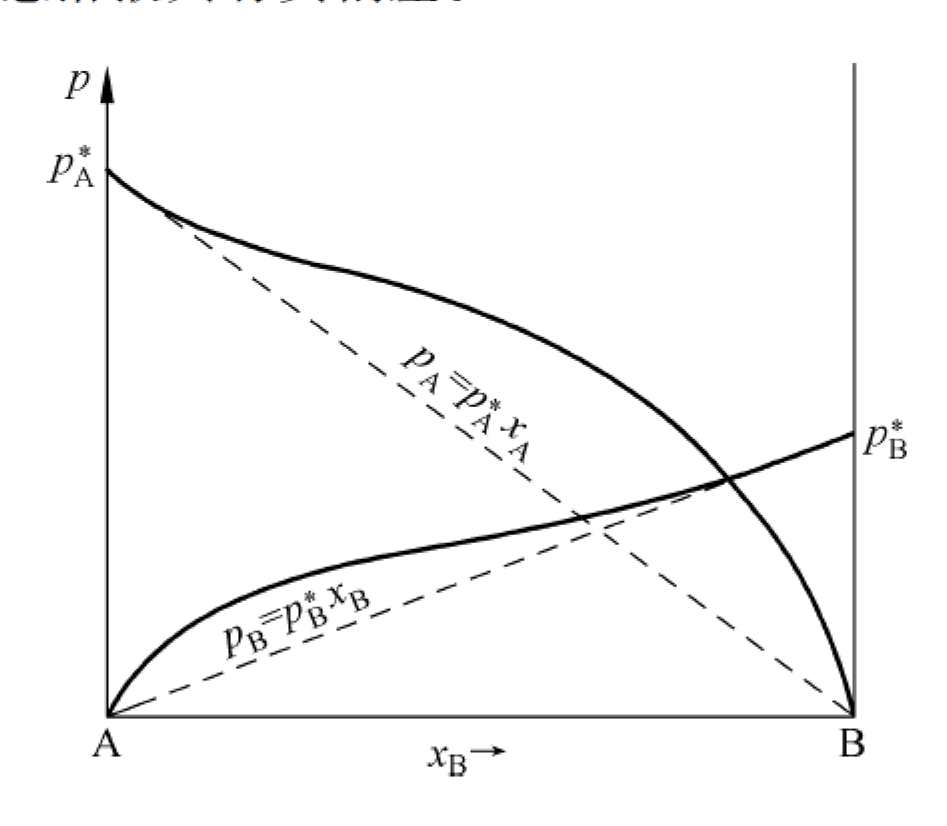


图 5-23　对于理想溶液具有正偏差的溶液

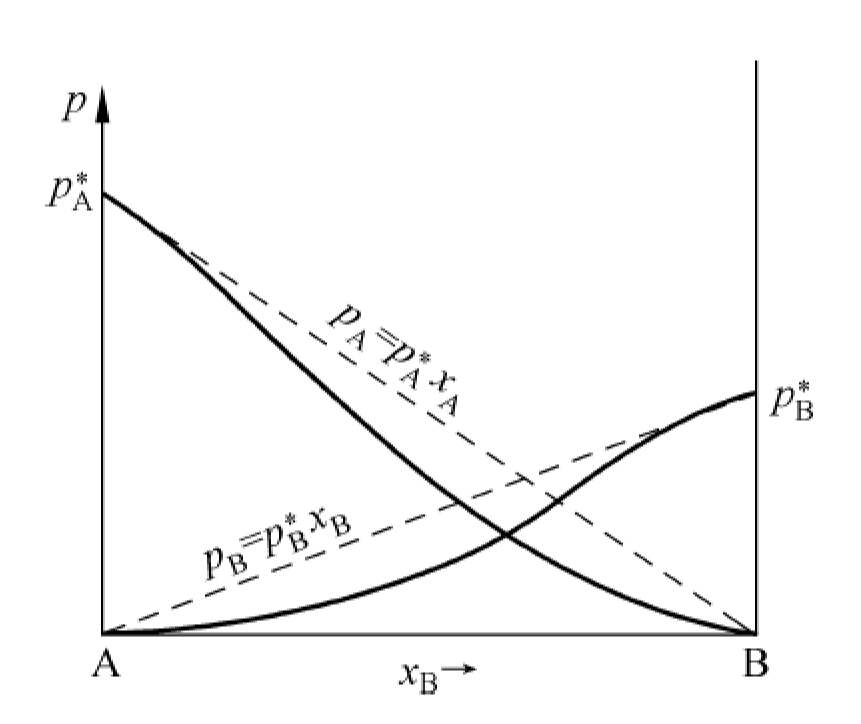


图 5-24　对于理想溶液具有负偏差的溶液

若溶液中的分子间力 f_{A-B}小于 f_{A-A}和 f_{B-B}，则 A 和 B 分子较纯态时更容易逸出到气相中去，便产生正偏差。相反，若 f_{A-B}大于 f_{A-A}和 f_{B-B}，则 A 和 B 的分子较纯态时更难于逸出到气相中去，便产生负偏差。总之，溶液中的分子间力与纯态时不同从而使分子的逸出

能力与纯态时不同是产生偏差的根本原因。可以推知,在具有正偏差的溶液中,各组分的化学势将大于在同浓度的理想溶液中的化学势。实验表明,在这类溶液的配制过程中往往伴随着吸热而且体积增大;在具有负偏差的溶液中,各组分的化学势将小于它在同浓度的理想溶液中的化学势。实验表明,在这类溶液的配制过程中往往伴随着放热而且体积减小。

由于非理想溶液不服从 Raoult 定律,所以前面导出的理想溶液化学势表示式不适用于非理想溶液。为了解决这一问题,必须研究非理想溶液服从的规律。然而非理想溶液千差万别,各溶液的偏差程度和偏差原因也各不相同,加上至今人们对于溶液中分子间力还缺乏足够的知识,因此,从实践到理论至今还没找到非理想溶液的普遍规律。为此,人们在处理非理想溶液时一直采纳 Lewis 的建议,引入活度的概念。

非理想溶液中任意组分 B 的蒸气分压 p_B 不等于 $p_B^* x_B$,今将 x_B 改写成 a_B,使之服从关系

$$p_B = p_B^* a_B \tag{5-105}$$

其中 a_B 称为组分 B 的活度。于是,只要将溶液中任一组分的摩尔分数改写为活度,则其服从的规律便与 Raoult 定律相似。或者说,只须将 Raoult 定律中的浓度改写成活度,便适用于任意溶液。a_B 由浓度 x_B 改写而来,所以活度可视为校正浓度,即

$$a_B = \gamma_B x_B \tag{5-106}$$

其中校正因子 γ_B 称为活度系数。

将式(5-106)代入式(5-105),得

$$\gamma_B = \frac{p_B}{p_B^* x_B}$$

其中 p_B 是溶液中组分 B 的蒸气分压,分母 $p_B^* x_B$ 是由 Raoult 定律算得的蒸气压,因此活度系数 γ_B 代表组分 B 对于 Raoult 定律的偏差情况:

(1) $\gamma_B>1$,即 $p_B>p_B^* x_B$,为正偏差,且 γ_B 越大于 1 则表明正偏差越大;

(2) $\gamma_B<1$,即 $p_B<p_B^* x_B$,为负偏差,且 γ_B 越小于 1 则表明负偏差越大;

(3) $\gamma_B=1$,即 $p_B=p_B^* x_B$,表明 B 服从 Raoult 定律。

由此可见,γ_B 越远离 1,表明组分 B 对于 Raoult 定律的偏差越大,所以 γ_B 是偏差程度的度量。因此 $\gamma_B=f(T,p,x_B,x_C,\cdots)$。

5.7.2 非理想溶液的化学势

由式(5-105)可以得出结论:只要将理想溶液化学势表示式中的 x_B 改写成活度 a_B,便适用于非理想溶液,因此非理想溶液中溶剂 A 和溶质 B 的化学势分别表示为

$$\left.\begin{aligned} \mu_A(\text{sln}) &= \mu_A^\ominus + RT\ln a_A + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A}\,dp \\ \mu_B(\text{sln}) &= \mu_B^\ominus + RT\ln a_B + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,B}\,dp \end{aligned}\right\} \tag{5-107}$$

其中标准状态仍与理想溶液相同,分别为 $p^\ominus$ 下的纯 A(l)和纯 B(l)。由上式不难求得标准状态的活度和活度系数均等于 1,即 $a_A^\ominus=1, a_B^\ominus=1, \gamma_A^\ominus=1, \gamma_B^\ominus=1$。

下面讨论非理想溶液的两种特殊情况,当 $x_A\to1$ 和 $x_B\to1$ 时的情况。由图 5-23 和图 5-24 可以看出,不论是正偏差还是负偏差,靠近图的左边,即 $x_A\to1$ 时,A 服从 Raoult 定

律；靠近图的右边，即 $x_B \to 1$，B 服从 Raoult 定律，因此

$$\left.\begin{aligned}\lim_{x_A \to 1} \gamma_A &= 1 \\ \lim_{x_B \to 1} \gamma_B &= 1\end{aligned}\right\} \tag{5-108}$$

应该指出，式(5-107)适用于任何溶液，对于理想溶液，其中 $a_A = x_A$，$a_B = x_B$，或 $\gamma_A = \gamma_B = 1$。

活度的概念对于处理非理想溶液是十分重要的。上面介绍的是以 Raoult 定律为基础，利用活度对非理想溶液进行修正。实际上，这种考虑问题的方法具有普遍的意义，也可以根据需要，以其他规律(如 Henry 定律的任意形式)为基础，利用活度对溶液进行修正。

将非理想溶液化学势表示式用于解决实际问题时，主要困难是求活度系数 γ_A 和 γ_B。由图 5-23 和图 5-24 可以看出，在中间浓度范围内，A 和 B 均不服从 Raoult 定律，γ_A 和 γ_B 均不等于 1。当 A 含量很高时 $\gamma_A = 1$ 而 $\gamma_B \neq 1$；当 B 含量很高时 $\gamma_B = 1$ 而 $\gamma_A \neq 1$。因此，若对溶剂 A 和溶质 B 都以 Raoult 定律为基础进行修正，固然可行，但有不便之处，即不论溶液浓度如何，总存在求活度系数的问题。为了处理问题方便，通常人们更习惯于以理想稀薄溶液为基础对溶液进行修正。对溶剂和溶质分别采用不同的修正标准，即溶剂用 Raoult 定律，溶质用 Henry 定律。

1. 溶剂 A

当 $x_A \to 1$ 时，溶剂 A 服从 Raoult 定律，但在一般浓度下不服从，可用前面的办法，以 a_A 代替 x_A 使其服从 $p_A = p_A^* a_A$，于是化学势表示式与式(5-107)相同，即

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^\ominus + RT\ln a_A + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A}\,dp \tag{5-109}$$

其中标准态为 $p^\ominus$ 下的纯溶剂液体，且 $a_A^\ominus = 1$，$\gamma_A^\ominus = 1$。因为以理想稀薄溶液($x_A \to 1$)为基础，所以

$$\lim_{x_A \to 1} \gamma_A = 1 \tag{5-110}$$

2. 溶质 B

当 $x_B \to 0$ 时，溶质 B 服从 Henry 定律 $p_B = k_x x_B$，但在一般浓度下不服从，因此必须进行修正使其服从

$$p_B = \gamma_B k_x x_B = k_x a_B \tag{5-111}$$

式中 $a_B = \gamma_B x_B$，称做活度，γ_B 称活度系数。在这里，γ_B 与 1 偏差的大小反映溶质 B 对于 Henry 定律的偏差程度。

由式(5-111)可知，只要将理想稀薄溶液中溶质 B 的化学势表示式(5-87)中的 x_B 改为活度 a_B 便适用于任意浓度的非理想溶液，即

$$\mu_B(\text{sln}) = \mu_B^\ominus + RT\ln a_B + \int_{p^\ominus}^{p} V_B^\infty\,dp \tag{5-112}$$

式中标准状态仍是 $p^\ominus$ 下 $x_B = 1$ 且服从 Henry 定律 $p_B = k_x x_B$ 的假想状态，不难求出 $a_B^\ominus = 1$，$\gamma_B^\ominus = 1$。

当 $x_B \to 0$ 时，B 服从 Henry 定律，所以

$$\lim_{x_B \to 0} \gamma_B = 1 \tag{5-113}$$

如果以 Henry 定律 $p_B = k_b b_B / b^\ominus$ 为基础对溶质进行修正，使其服从

$$p_B = \gamma_B k_b b_B / b^\ominus = k_b a_B \tag{5-114}$$

其中 $a_B = \gamma_B b_B / b^\ominus$ 叫做活度，γ_B 叫活度系数。于是将理想稀薄溶液中溶质 B 的化学势表示式(5-89)中的 $b_B / b^\ominus$ 改为 a_B，便适用于任意浓度的非理想溶液，即

$$\mu_B(\mathrm{sln}) = \mu_B^\ominus + RT\ln a_B + \int_{p^\ominus}^{p} V_B^\infty \mathrm{d}p \tag{5-115}$$

式中标准状态是 $p^\ominus$ 下 $b_B = 1\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 且服从 Henry 定律的 $p_B = k_b b_B / b^\ominus$ 的假想状态，可以求出 $a_B^\ominus = 1$，$\gamma_B^\ominus = 1$。当 $b_B \to 0$ 时，B 服从 Henry 定律，所以

$$\lim_{b_B \to 0} \gamma_B = 1 \tag{5-116}$$

如果以 $p_B = k_c c_B / c^\ominus$ 为基础对溶质进行修正，使其服从

$$p_B = \gamma_B k_c c_B / c^\ominus = k_c a_B \tag{5-117}$$

其中 $a_B = \gamma_B c_B / c^\ominus$ 叫做活度，γ_B 叫活度系数。于是将理想稀薄溶液中溶质 B 的化学势表示式(5-90)中的 $c_B / c^\ominus$ 改为 a_B 即适于用任意浓度的非理想溶液，即

$$\mu_B(\mathrm{sln}) = \mu_B^\ominus + RT\ln a_B + \int_{p^\ominus}^{p} V_B^\infty \mathrm{d}p \tag{5-118}$$

式中标准状态为 $p^\ominus$ 下 $c_B = 1000\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$ 且服从 Henry 定律 $p_B = k_c c_B / c^\ominus$ 的假想状态，可求出 $a_B^\ominus = 1$，$\gamma_B^\ominus = 1$。当 $c_B \to 0$ 时，B 服从 Henry 定律，所以

$$\lim_{c_B \to 0} \gamma_B = 1 \tag{5-119}$$

从表面上看，关于 $\mu_B(\mathrm{sln})$ 的表示式(5-112)、式(5-115)和式(5-118)似乎完全相同。其实不然，它们包含的具体内容各不相同。例如，它们各自取不同的标准状态，因此三个式子中的 $\mu_B^\ominus$ 具有不同的值，所以它们是非理想溶液中溶质化学势的三种不同表示形式。

5.7.3　关于化学势、标准状态和活度的总结

下面就有关溶液化学势的问题进行简单总结。

1. 溶液化学势的表示

以上分别讨论了理想溶液、理想稀薄溶液和非理想溶液化学势的表示式，它们可统一表示如下：

$$\text{溶剂}\quad \mu_A(\mathrm{sln}) = \mu_A^\ominus + RT\ln a_A + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A} \mathrm{d}p$$

$$\text{溶质}\quad \mu_B(\mathrm{sln}) = \mu_B^\ominus + RT\ln a_B + \int_{p^\ominus}^{p} V_B^\infty \mathrm{d}p$$

其中溶剂 A 的标准状态为 T，$p^\ominus$ 下的纯 A 液体；溶质 B 的标准状态则有三种不同取法，只有将标准状态指定以后，上面的表示式才有具体的意义。

2. 标准状态的选择方法

溶液中组分的标准状态习惯上有四种取法，分别称为规定Ⅰ、规定Ⅱ、规定Ⅲ和规定Ⅳ。

(1) 规定Ⅰ

选 $T,p^{\ominus}$ 下的纯液体为标准状态。利用规定Ⅰ时总是以 Raoult 定律为基础处理溶液问题。

(2) 规定Ⅱ

选 $T,p^{\ominus}$ 下组成为 $x_B=1$ 但服从 Henry 定律的假想液体为标准状态。即该状态的蒸气压 p_B 等于 Henry 常数 k_x。这种标准状态的组成虽然为 100% 的 B,但它的许多性质(如 $V_{m,B}$ 和 $U_{m,B}$ 等)却存在于无限稀薄溶液之中。在这种假想液体中,每个 B 分子所受到其周围分子的作用恰与无限稀薄溶液($x_B \to 0$)中 B 分子的受力情况相同。利用规定Ⅱ时总是以 Henry 定律 $p_B=k_x x_B$ 为基础处理溶液问题。

(3) 规定Ⅲ

选 $T,p^{\ominus}$ 下质量摩尔浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 且服从 Henry 定律的假想溶液为标准状态。即其蒸气压 p_B 等于 Henry 常数 k_b。这种状态的浓度虽高达 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,但它的许多性质(如 V_B 和 U_B 等)却存在于无限稀薄溶液之中。利用规定Ⅲ时总是以 Henry 定律 $p_B=k_b b_B/b^{\ominus}$ 为基础处理溶液问题。

(4) 规定Ⅳ

选 $T,p^{\ominus}$ 下物质的量浓度为 $1000\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 且服从 Henry 定律的假想溶液为标准状态。即其蒸气压 p_B 等于 Henry 常数 k_c。这种状态的浓度虽高达 $1000\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$,但它的许多性质(如 V_B 和 U_B 等)却存在于无限稀薄溶液之中。利用规定Ⅳ时总是以 Henry 定律 $p_B=k_c c_B/c^{\ominus}$ 为基础处理溶液问题。

以上四种规定只不过是人为的四种处理溶液的不同方法。通常人们多用规定Ⅰ处理溶剂,用规定Ⅱ,Ⅲ或Ⅳ处理溶质。既然是人为处理方法,就不能强求化一。实际上,人们可以按照四种规定中的任意一种来处理溶液中的任意组分。

标准状态的选取是人为的,以上四种选取方法只不过是常用的几种。人们也可根据自己的需要选取其他的标准状态。但在 SI 单位制中,规定标准状态的压力必须为标准压力,即 $p^{\ominus}=101325\text{Pa}$。

由以上讨论可知,任何一种选择标准状态的方法,都人为地指定了它的压力和组成,所以标准状态的化学势 $\mu^{\ominus}$ 只是温度的函数而与溶液的实际压力和组成无关。

3. 活度和活度系数与标准状态有关

对于一个确定状态$(T,p,x_B,x_C,\cdots)$的溶液,其中任一物质 B 的化学势 $\mu_B(\text{sln})$及蒸气压 p_B 是唯一确定的。这是因为 μ_B 和 p_B 是系统的状态函数,只取决于状态,而 a_B 和 γ_B 与所选取的标准状态有关。对于同一溶液,若选取不同的标准状态,则 μ_B 值相同而 a_B 值不同。因此只有在指明标准状态后 a_B 和 γ_B 才有确定数值。在计算活度和活度系数时,应该明确标准状态是什么。在许多计算活度和活度系数的题目中,虽然没有明确指明标准状态,但通常可由浓度的标度进行判断。如果浓度标度是 x_B,则按规定Ⅰ或Ⅱ选取标准状态;若浓度标度是 b_B,则按规定Ⅲ选取标准状态;若浓度标度是 c_B,则按规定Ⅳ选取标准状态。对于非电解质溶液,最常用的处理方法是溶剂按规定Ⅰ而溶质按规定Ⅱ。

4. 活度和活度系数的数学描述

活度 a_B 和活度系数 γ_B 都是无量纲的量。对于由指定物质形成的溶液,当标准状态确

定之后,它们取决于溶液的温度、压力和各物质的浓度,即 $\gamma_B=f(T,p,浓度)$。

5. 特定情况下的活度和活度系数

从以上对于溶液化学势的讨论不难发现,对于溶液中的任一物质 B,在以下几种特定情况下其活度和活度系数有如下规律:

(1) 在标准状态时,$\gamma_B^\ominus=1$,$a_B^\ominus=1$;

(2) 在理想溶液中,$\gamma_B=1$,$a_B=x_B$;

(3) 在理想稀薄溶液中,$\gamma_B=1$,$a_B=x_B$ 或 $a_B=b_B/b^\ominus$ 或 $a_B=c_B/c^\ominus$。

6. 化学势的表示通式

为了与溶液保持一致,将气体 B 的活度定义为

$$a_B=\frac{f_B}{p^\ominus} \tag{5-120}$$

即气体的活度等于其逸度与标准压力之比。于是气体的化学势表示式(5-68)可写成

$$\mu_B=\mu_B^\ominus+RT\ln a_B$$

这样一来,对于任意物质 B,不论它是气体、液体、固体,还是溶液或气体混合物等,其化学势总可表示为如下形式:

$$\mu_B=\mu_B^\ominus(T)+RT\ln a_B+F_B \tag{5-121}$$

此式可称为化学势的表示通式,它适用于任何物质和任意标准状态。其中 $\mu_B^\ominus$ 只是温度的函数,通常选系统所处的温度,$\mu_B^\ominus$ 与系统的压力和浓度无关。式中 $RT\ln a_B$ 项与系统的 T,p 和浓度有关。F_B 是一个代号,对于气体其值为 0;对于非气体系统 F_B 代表一个积分,是系统 T 和 p 的函数而与系统的浓度无关。

5.7.4 非理想溶液的混合性质和依数性

在引入活度和活度系数的概念之后,解决了非理想溶液的化学势表示式,使得它们与理想溶液的化学势具有相同的表示形式。以下我们以此为基础讨论非理想溶液的性质,主要为了与理想溶液和理想稀薄溶液进行比较。

1. 非理想溶液的混合性质

在等温等压下由纯液体相混合配制非理想溶液的过程如图 5-25 所示。以下我们分别讨论该过程的 $\Delta_{mix}H$,$\Delta_{mix}V$,$\Delta_{mix}G$ 和 $\Delta_{mix}S$。

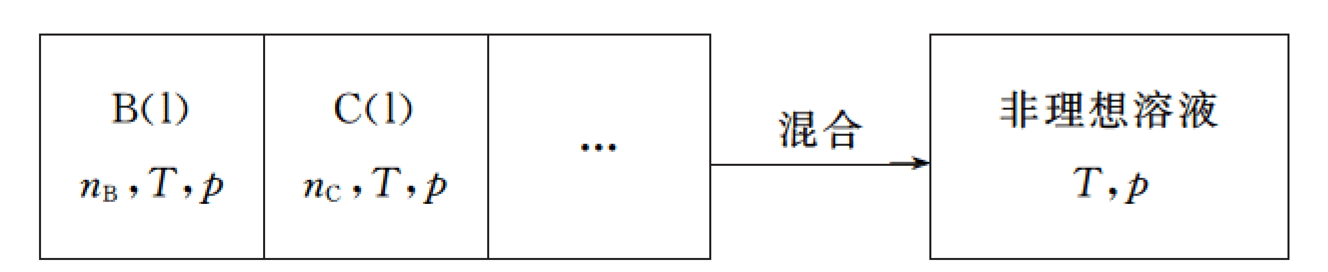


图 5-25 等温等压下非理想溶液的配制过程

1) $\Delta_{mix}H$

若以 B 代表其中的任一物质,则

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}H=H_2-H_1&=\sum_B n_BH_B-\sum_B n_BH_{m,B}\\&=\sum_B n_B(H_B-H_{m,B})\end{aligned} \tag{5-122}$$

其中 H_B 和 $H_{m,B}$ 分别为溶液中 B 的偏摩尔焓和纯 B 的摩尔焓。若选 $T,p^\ominus$ 下的纯 B(l)作标准状态，则 μ_B 可表示为

$$\mu_B = \mu_B^*(T,p) + RT\ln a_B$$

两端同除以 T 后对 T 求偏微商，得

$$\left[\frac{\partial(\mu_B/T)}{\partial T}\right]_{p,x_B,x_C,\cdots} = \left[\frac{\partial(\mu_B^*/T)}{\partial T}\right]_{p,x_B,x_C,\cdots} + \left[\frac{\partial(R\ln a_B)}{\partial T}\right]_{p,x_B,x_C,\cdots}$$

即

$$-\frac{H_B}{T^2} = -\frac{H_B^*}{T^2} + R\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,x_B,x_C,\cdots}$$

其中 H_B^* 即为 T,p 状态下纯 B 的摩尔焓，所以

$$H_B - H_{m,B} = -RT^2\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,x_B,x_C,\cdots}$$

代入式(5-122)得

$$\Delta_{mix}H = -RT^2\sum_B n_B\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,x_B,x_C,\cdots} \tag{5-123}$$

对于非理想溶液，$\gamma_B \neq 1$ 且与 T 有关，即 $(\partial\ln\gamma_B/\partial T)_{p,x_B,x_C,\cdots} \neq 0$，所以 $\Delta_{mix}H \neq 0$，表明非理想溶液的配制过程具有热效应。

2) $\Delta_{mix}V$

$$\Delta_{mix}V = V_2 - V_1 = \sum_B n_B V_B - \sum_B n_B V_{m,B} = \sum_B n_B(V_B - V_{m,B}) \tag{5-124}$$

其中 V_B 和 $V_{m,B}$ 分别为溶液中任意物质 B 的偏摩尔体积和纯 B 的摩尔体积。由化学势表示式

$$\mu_B = \mu_B^*(T,p) + RT\ln a_B$$

两端分别对 p 求偏微商，得

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_{T,x_B,x_C,\cdots} = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p}\right)_{T,x_B,x_C,\cdots} + RT\left(\frac{\partial \ln x_B}{\partial p}\right)_{T,x_B,x_C,\cdots} + RT\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial p}\right)_{T,x_B,x_C,\cdots}$$

即

$$V_B = V_B^* + 0 + RT\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial p}\right)_{T,x_B,x_C,\cdots}$$

因为 $V_B^* = V_{m,B}$，所以

$$V_B - V_{m,B} = RT\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial p}\right)_{T,x_B,x_C,\cdots}$$

将此结果代入式(5-124)并整理得

$$\Delta_{mix}V = RT\sum_B n_B\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial p}\right)_{T,x_B,x_C,\cdots} \tag{5-125}$$

对非理想溶液，$\gamma_B \neq 1$ 且与 p 有关，即 $(\partial\ln\gamma_B/\partial p)_{T,x_B,x_C,\cdots} \neq 0$，所以 $\Delta_{mix}V \neq 0$，因此非理想溶液的配制过程具有体积效应。

3) $\Delta_{mix}G$

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}G &= G_2 - G_1 = \sum_B n_B\mu_B - \sum_B n_B G_{m,B} \\ &= \sum_B n_B(\mu_B - G_{m,B}) = \sum_B n_B(\mu_B - \mu_B^*)\end{aligned}$$

其中 μ_B 和 μ_B^* 分别为溶液中任意物质 B 的化学势和 T,p 状态下纯 B(l)的化学势。将化学势表示式代入上式,即得

$$\Delta_{mix}G = \sum_B n_B RT\ln a_B$$

$$\Delta_{mix}G = RT\sum_B n_B \ln a_B \tag{5-126}$$

此式与理想溶液的混合 Gibbs 函数公式相似,只是将其中的 x_B 代之以 a_B。对于非理想溶液,由于 $\gamma_B \neq 1$,即 $a_B \neq x_B$,所以其 $\Delta_{mix}G$ 与理想溶液的不同。

4) $\Delta_{mix}S$

由于过程等温,所以

$$\Delta_{mix}S = \frac{\Delta_{mix}H - \Delta_{mix}G}{T}$$

将式(5-123)和式(5-126)代入并整理即得

$$\Delta_{mix}S = -R\sum_B n_B\left[\ln a_B + T\left(\frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,x_B,x_C,\cdots}\right] \tag{5-127}$$

以上我们利用化学势导出了非理想溶液的 $\Delta_{mix}H$,$\Delta_{mix}V$,$\Delta_{mix}G$ 和 $\Delta_{mix}S$。这些结果表明,非理想溶液的混合性质与理想溶液不同,这是由于在非理想溶液的配制过程中,分子间的相互作用发生了变化。当 $\gamma_B=1$ 时,式(5-123),式(5-125),式(5-126)和式(5-127)就变成了理想溶液的混合性质公式,因此以上四式具有普遍意义,适用于任何溶液。

2. 非理想溶液的依数性

在 5.6.3 节中我们分别讨论了理想溶液和理想稀薄溶液的蒸气压降低、冰点降低、沸点升高和渗透压诸依数性,下面分别讨论非理想溶液的这类性质。

1) 蒸气压的变化

对于非挥发性溶质的溶液,与纯溶剂相比其蒸气压的变化为

$$\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* - p_A^* a_A$$

$$\Delta p = p_A^*(1 - a_A)$$

2) 凝固点的变化

在凝固点时若溶液中析出的固相是纯态的溶剂,则溶液与 A(s)平衡共存:

$$A(sln) \rightleftharpoons A(s)$$

于是 A 在两相中的化学势相等,即

$$\mu_A(T,p,x_A) = \mu_A^*(s,T,p)$$

此处 T 是溶液在压力 p 时的凝固点(通常 p 为 101325Pa,即常压)。根据化学势表示式,上面等式可写作

$$\mu_A^\ominus + RT\ln a_A + \int_{p^\ominus}^{p} V_{m,A}\,dp = \mu_A^*(s,T,p)$$

$$\mu_A^*(l,T,p) + RT\ln a_A = \mu_A^*(s,T,p)$$

$$RT\ln a_A = \mu_A^*(s,T,p) - \mu_A^*(l,T,p)$$

$$= G_{m,A}(s,T,p) - G_{m,A}(l,T,p) = \Delta_l^s G_{m,A}$$

所以

$$\ln a_{\mathrm{A}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{s}} G_{\mathrm{m,A}}}{T} \tag{5-128}$$

其中 $\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{s}} G_{\mathrm{m,A}}$是 1mol 纯溶剂 A(l)在溶液的凝固点时变为 A(s)过程的 Gibbs 函数变。

根据 Gibbs-Helmholtz 公式,$\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{s}} G_{\mathrm{m,A}}$与 T 的关系为

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{s}} G_{\mathrm{m,A}}}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{s}} H_{\mathrm{m,A}}}{T^2}$$

若将 $\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{s}} H_{\mathrm{m,A}}$用熔化热表示,并将此式在纯溶剂的凝固点 T_{f}^* 与溶液凝固点 T_{f} 之间积分

$$\int_0^{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{s}} G_{\mathrm{m,A}}/T_{\mathrm{f}}} \mathrm{d}\,\frac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{s}} G_{\mathrm{m,A}}}{T} = \int_{T_{\mathrm{f}}^*}^{T_{\mathrm{f}}} \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m,A}}}{T^2} \mathrm{d}T$$

$$\frac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{s}} G_{\mathrm{m,A}}}{T_{\mathrm{f}}} = \int_{T_{\mathrm{f}}^*}^{T_{\mathrm{f}}} \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m,A}}}{T^2} \mathrm{d}T$$

将此结果代入式(5-128)得

$$\ln a_{\mathrm{A}} = \frac{1}{R} \int_{T_{\mathrm{f}}^*}^{T_{\mathrm{f}}} \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m,A}}}{T^2} \mathrm{d}T$$

如果近似认为熔化热 $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m,A}}$不随 T 而变化,则

$$\ln a_{\mathrm{A}} = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m,A}}}{R}\left(\frac{1}{T_{\mathrm{f}}^*} - \frac{1}{T_{\mathrm{f}}}\right) \tag{5-129}$$

此式与式(5-98)具有相同的形式。由此可知,只要将理想溶液的凝固点降低,公式(5-98)中的浓度 x_{A} 改写作活度 a_{A} 即适用于非理想溶液,因此,若溶剂的活度已知,即可用上式求得溶液的凝固点。

3) 沸点的变化

可以证明,只要将理想溶液的沸点升高,公式(5-100)中的 x_{A} 改写作 a_{A} 即适用于非理想溶液,即

$$\ln a_{\mathrm{A}} = \frac{\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}} H_{\mathrm{m,A}}}{R}\left(\frac{1}{T_{\mathrm{b}}} - \frac{1}{T_{\mathrm{b}}^*}\right) \tag{5-130}$$

若溶剂的活度已知,可由此式计算非理想溶液的沸点。

4) 渗透压

同样,将理想溶液的渗透压公式(5-102)中的 x_{A} 改写作 a_{A} 即适用于非理想溶液,即

$$V_{\mathrm{m,A}} \Pi = -RT \ln a_{\mathrm{A}} \tag{5-131}$$

总之,按照 Lewis 的建议引入活度的概念之后,使得任意非理想溶液的化学势与理想溶液具有相同的表示形式,从而使得它们的依数性公式与理想溶液具有相同形式。当 $\gamma_{\mathrm{A}}=1$ 时,上述诸公式就成为理想溶液公式,因此,上述非理想溶液的依数性公式也适用于理想溶液,所以它们适用于任何溶液。

对于非理想溶液,$a_{\mathrm{A}}=\gamma_{\mathrm{A}} x_{\mathrm{A}}=\gamma_{\mathrm{A}}(1-x_{\mathrm{B}})$,在一定温度和压力下 γ_{A} 不仅决定于 x_{B} 而且还与 B 的本性有关,因此上述四个性质失去了“依数性”的本来含义,严格地说已不再是依数性,所以,对非理想溶液,“依数性”只不过是沿用了理想溶液和理想稀薄溶液的名称而已。

由以上讨论可知,计算或确定非理想溶液的性质,关键是求活度。以下介绍活度的测定和计算。

5.7.5 活度的测定与计算

处理溶液问题时，必须解决活度(或活度系数)的数值，这是溶液化学要解决的难题之一。γ_B 表示组分 B 对于某个规律的偏差，它与溶液的温度、压力、浓度等许多因素有关，所以求 γ_B 是一个极其复杂的问题。至今，人们还无法完全从理论上计算活度系数，只能通过实验进行测定。测定方法有很多种，下面先介绍几种常用方法。关于电解质溶液的活度系数如何测定，以后将在电化学平衡中介绍。

1. 蒸气压法

由公式 $p_A = p_A^* a_A$ 和 $p_B = k a_B$(其中 k 是 Henry 常数，可以是 k_x，k_b 或 k_c)可知

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*}, \quad a_B = \frac{p_B}{k}$$

其中 p_A，p_A^*，p_B 和 k 的值均可通过蒸气压的测定而获得，所以这种求活度的方法称为蒸气压法。显然，蒸气压法适用于测定溶剂和挥发性溶质的活度。

2. 凝固点降低法和渗透压法

这种方法是通过溶液依数性的测定求算活度值。由于沸点升高的测定从实验技术到数据的准确程度都远不及其他依数性的测定，因而通常很少使用，而多用凝固点降低法和渗透压法。

1) 凝固点降低法

由式(5-129)可知

$$\ln a_A = \frac{\Delta_s^l H_{m,A}}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right)$$

其中凝固点 T_f^* 和 T_f 可由实验精确测定，于是可用此式求得溶剂的活度 a_A。

2) 渗透压法

式(5-131)为

$$V_{m,A}\Pi = -RT\ln a_A \quad 或 \quad \ln a_A = -\frac{\Pi V_{m,A}}{RT}$$

其中 T 为溶液的温度。此式表明，实验测定纯溶剂 A(l)的摩尔体积和溶液的渗透压之后，即可求得溶剂的活度。

以上重点介绍了溶剂活度的测定方法。对于挥发性溶质，其活度可用蒸气压法测定，那么，非挥发性溶质的活度又如何来解决呢？我们知道，在二元溶液中，溶剂和溶质的化学势是相互关联的，因而它们的活度也必相互关联，下面介绍由溶剂活度求算溶质活度的方法。

3. Gibbs-Duhem 公式法

等温等压条件下的 Gibbs-Duhem 公式为

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$$

其中 $d\mu_A$ 和 $d\mu_B$ 为等温等压条件下由于溶液组成变化所引起的溶剂和溶质化学势的变化。由化学势的表示通式知

$$d\mu_A = RT\,d\ln a_A,\quad d\mu_B = RT\,d\ln a_B$$

代入 Gibbs-Duhem 公式得

$$x_A d\ln a_A + x_B d\ln a_B = 0 \tag{5-132}$$

此式描述溶液中不同物质的活度之间的关系，是由溶剂活度求算溶质活度的基本方程，它对 A 和 B 的标准状态如何选取没有任何限制，因而是一个普遍化方程。

若溶剂 A 和溶质 B 分别按规定Ⅰ和规定Ⅱ选取标准状态，这种处理方法对于非电解质溶液最为常用，则

$$a_A = \gamma_A x_A,\quad a_B = \gamma_B x_B$$

代入式(5-132)得

$$x_A d\ln\gamma_A + x_B d\ln\gamma_B + x_A d\ln x_A + x_B d\ln x_B = 0$$

$$x_A d\ln\gamma_A + x_B d\ln\gamma_B + dx_A + dx_B = 0$$

因为在二元溶液中

$$dx_A + dx_B = d(x_A + x_B) = 0$$

所以前式为

$$x_A d\ln\gamma_A + x_B d\ln\gamma_B = 0 \tag{5-133}$$

此式描述对 A 和 B 分别使用规定Ⅰ和规定Ⅱ时 γ_A 与 γ_B 的关系。因为式(5-133)是微分方程，所以在使用它时应首先解微分方程。关于此式的具体使用通过下面例题予以说明。

例 5-12　298K，101325Pa 下，金属锌(B)在汞齐中的活度系数 γ_B 服从公式 $\gamma_B=1-3.92x_B$，试求当 $x_B=0.06$ 时的 a_A，a_B，γ_A 和 γ_B 之值。

解：γ_B 和 a_B 可直接由公式求得

$$\gamma_B = 1-3.92\times 0.06 = 0.7648$$

$$a_B = \gamma_B x_B = 0.7648\times 0.06 = 0.04589$$

将微分方程(5-133)解出后，即可求出函数 $\gamma_A=f(x_B)$。为此，将关系 $\gamma_B=1-3.92x_B$ 代入式(5-133)，得

$$d\ln\gamma_A = -\frac{x_B}{1-x_B}d\ln(1-3.92x_B)$$

$$d\ln\gamma_A = \frac{3.92x_B}{1-4.92x_B+3.92x_B^2}dx_B$$

当 $x_B\to 0$ 时，$x_A\to 1$，$\gamma_A=1$，所以为了解出方程，将上式从 $x_B\to 0$ 到任意 x_B 积分：

$$\int_{\gamma_A=1}^{\gamma_A} d\ln\gamma_A = \int_{x_B\to 0}^{x_B}\frac{3.92x_B}{1-4.92x_B+3.92x_B^2}dx_B$$

解得

$$\ln\gamma_A = \ln\left[\sqrt{1-4.92x_B+3.92x_B^2}\cdot\left(\frac{x_B-1}{3.92x_B-1}\right)^{0.8425}\right]$$

此式即是 γ_A 与 x_B 的具体关系，将 $x_B=0.06$ 代入得

$$\gamma_A = 1.009$$

$$a_A = \gamma_A x_A = 1.009\times(1-0.06) = 0.9483$$

例 5-13　某水溶液中溶质 B 的蒸气压 p_B 与 x_B 的关系如图 5-26 实线所示。试求

(1) $a_{B,Ⅱ}$ 与 $a_{B,Ⅲ}$ 之间的关系;

(2) $x_B \to 0$ 时,$a_{B,Ⅱ}$,$a_{B,Ⅲ}$,$\gamma_{B,Ⅱ}$ 及 $\gamma_{B,Ⅲ}$ 之值;

(3) $x_B \to 1$ 时 $a_{B,Ⅱ}$,$a_{B,Ⅲ}$,$\gamma_{B,Ⅱ}$ 及 $\gamma_{B,Ⅲ}$ 之值,其中下标Ⅱ、Ⅲ分别表示规定Ⅱ和规定Ⅲ。

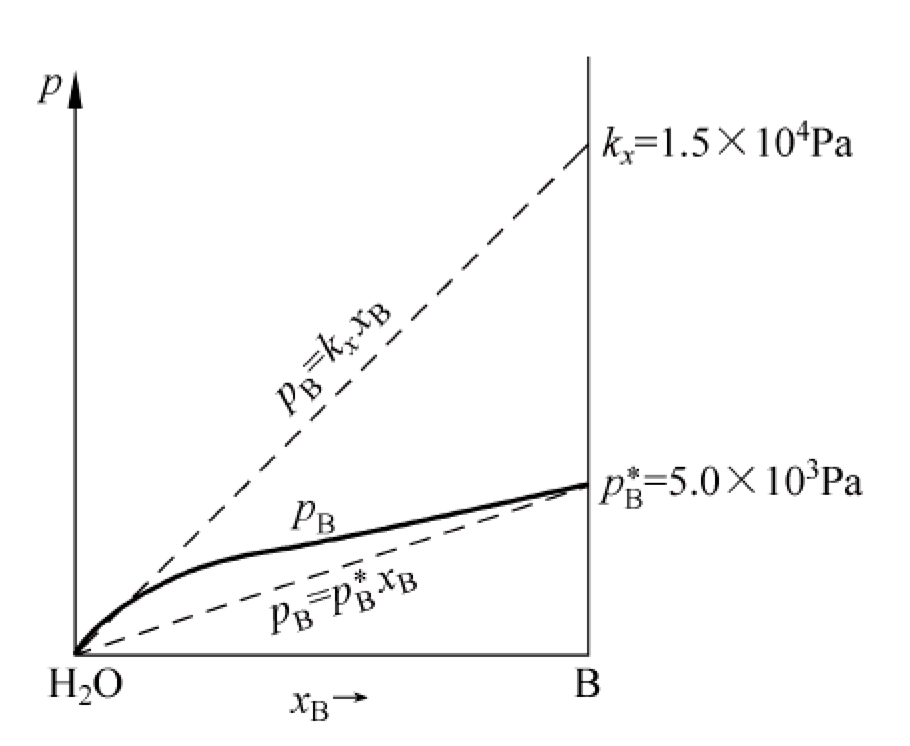


图 5-26　例 5-13 图示

解:(1) 溶液的蒸气分压 p_B 与处理方法无关,即

$$p_B = k_x a_{B,Ⅱ} = k_b a_{B,Ⅲ}$$

$$\frac{a_{B,Ⅱ}}{a_{B,Ⅲ}} = \frac{k_b}{k_x}$$

下面求 Henry 常数 k_b。若 $x_B \to 0$,则 B 服从 Henry 定律:

$$p_B = k_x x_B = k_b \cdot \frac{b_B}{b^\ominus} = k_b \cdot \frac{n_B}{n_A M_A b^\ominus} \approx \left(k_b \cdot \frac{1}{M_A b^\ominus}\right) x_B$$

所以

$$k_x = k_b \cdot \frac{1}{M_A b^\ominus}$$

因此

$$\frac{a_{B,Ⅱ}}{a_{B,Ⅲ}} = \frac{k_b}{k_x} = M_A b^\ominus = 18 \times 10^{-3} \times 1 = 0.018$$

(2) 当 $x_B \to 0(b_B \to 0)$时,B 服从 Henry 定律:

$$\gamma_{B,Ⅱ} = 1, \quad \gamma_{B,Ⅲ} = 1$$

$$a_{B,Ⅱ} = x_B = 0, \quad a_{B,Ⅲ} = b_B/b^\ominus = 0$$

(3) 当 $x_B \to 1$ 时,B 服从 Raoult 定律而不服从 Henry 定律,$p_B = p_B^*$,因而

$$a_{B,Ⅱ} = \frac{p_B^*}{k_x} = \frac{5.0 \times 10^3}{1.5 \times 10^4} = 0.3333$$

$$a_{B,Ⅲ} = \frac{p_B^*}{k_b} = \frac{5.0 \times 10^3}{1.5 \times 10^4 \times 0.018} = 18.52$$

$$\gamma_{B,Ⅱ} = \frac{a_{B,Ⅱ}}{x_B} = 0.3333$$

$$\gamma_{B,Ⅲ} = \frac{a_{B,Ⅲ}}{b_B/b^\ominus} = 0 \quad (\text{因为 } x_B \to 1 \text{ 时}, b_B \to \infty)$$

*5.7.6　超额热力学函数

前面谈到,在处理非理想溶液时,我们用 γ_A 衡量溶剂的不理想程度,用 γ_B 衡量溶质的不理想程度。固然 γ_A 和 γ_B 的总效果决定整个溶液的不理想程度,但是为了方便,在溶液研究中,人们希望用某个量来衡量一个非理想溶液对于理想溶液的偏差。

在 5.5.3 节中讨论过理想溶液的通性,即理想溶液配制过程中的混合焓、混合体积、混合熵和混合 Gibbs 函数等混合性质。一个非理想溶液配制过程的这些混合性质必与理想溶液的通性存在偏离。例如,理想溶液的混合焓(即混合热)等于零,而非理想溶液却不等于

零，显然两者差异越大，则表明该溶液越不理想。通常用这些差值来衡量一个溶液的不理想程度，称为超额热力学函数。为了对不同的溶液进行比较，通常的超额函数是指配制 1mol 溶液（即 $n_A+n_B=1\text{mol}$）而言，称为摩尔超额热力学函数。

若用 H_m^E，V_m^E，G_m^E 和 S_m^E 分别代表摩尔超额焓、摩尔超额体积、摩尔超额 Gibbs 函数和摩尔超额熵，则

$$H_m^E=\Delta_{mix}H_m-\Delta_{mix}H_m^{id} \tag{5-134}$$

$$V_m^E=\Delta_{mix}V_m-\Delta_{mix}V_m^{id} \tag{5-135}$$

$$G_m^E=\Delta_{mix}G_m-\Delta_{mix}G_m^{id} \tag{5-136}$$

$$S_m^E=\Delta_{mix}S_m-\Delta_{mix}S_m^{id} \tag{5-137}$$

其中上标 E 代表“超额”，下标 m 代表“1mol 溶液”。公式右端第一项为非理想溶液的摩尔混合性质，第二项为理想溶液的摩尔混合性质，上标 id 是指“在同温同压下的理想溶液”。

超额函数的大小表示溶液的不理想程度，所以理想溶液本身的超额函数等于 0，非理想溶液的超额函数越远离于 0，溶液的不理想程度就越高。由于 $\Delta_{mix}H_m^{id}=\Delta_{mix}V_m^{id}=0$，因而根据 H_m^E 和 V_m^E 的定义式(5-134)和式(5-135)可知，溶液实际的混合焓和混合体积即是非理想溶液的超额焓和超额体积。二者分别是混合过程的热效应和体积效应，便于实验测量，因此通过测量超额焓和超额体积来研究溶液的非理想性是溶液研究中的两个重要手段。

由于超额函数表示溶液的不理想程度，因而它们与溶液中各组分的活度系数有关。下面以 S_m^E 为例导出它与活度系数的具体关系。

由式(5-127)知，非理想溶液的摩尔混合熵为

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}S_m&=-R\sum_B x_B\left[\ln a_B+T\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,x_B,x_C,\cdots}\right]\\&=-R\sum_B x_B\ln x_B-R\sum_B x_B\left[\ln\gamma_B+T\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,x_B,x_C,\cdots}\right]\end{aligned} \tag{5-138}$$

由理想溶液的通性可知，理想溶液的摩尔混合熵为

$$\Delta_{mix}S_m^{id}=-R\sum_B x_B\ln x_B \tag{5-139}$$

上两式相减即得超额熵

$$\begin{aligned}S^E&=\Delta_{mix}S_m-\Delta_{mix}S_m^{id}\\&=-R\sum_B x_B\left[\ln\gamma_B+T\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial T}\right)_{p,x_B,x_C,\cdots}\right]\end{aligned} \tag{5-140}$$

可用类似的方法导出 V_m^E，H_m^E 和 G_m^E 与各组分活度系数的关系。关于超额函数的研究是目前溶液化学中一个较为活跃的领域，它对于揭示溶液结构的普遍规律有一定帮助。

5.8 分配定律

实验表明，在等温等压下若一个物质溶解在共存的两个不相互溶的液体里，达到平衡后，在低浓度范围内，该物质在两相中的浓度比等于常数。这个经验结论称为分配定律。若以 α 和 β 分别代表两种共存的不互溶溶剂，当溶质 B 在两相中达分配平衡时，两相中 B 的浓

度分别为 $c_B(\alpha)$ 和 $c_B(\beta)$，则

$$\frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = K \tag{5-141}$$

此式是分配定律的数学表达式，K 叫做分配系数，它与 T，p 以及溶质和两种溶剂的性质有关。对于指定的 B，α 和 β，则 $K=f(T,p)$。K 值与 1 相差越大，表明 B 在两液体中的浓度相差越大，说明 B 在溶解时对两种溶剂具有高选择性。

实验表明，分配定律是稀薄溶液定律。即只有当溶液的浓度不大时，式(5-141)才正确地与实验结果相符。例如，水与四氯化碳共存时，彼此完全不互溶。在 298.15K 及 101325Pa 下，碘在两液体中达分配平衡后，分别测量 I_2 在两相中的浓度 $c(I_2, H_2O\ 中)$ 和 $c(I_2, CCl_4\ 中)$，表 5-7 列出实验结果。可以看出，在浓度很低时，K 值不随加入的碘量不同而改变。

表 5-7　298.15K，101325Pa 时 I_2 在 H_2O 与 CCl_4 之间的分配

$c(I_2, H_2O\ 中)/(mol \cdot m^{-3})$	$c(I_2, CCl_4\ 中)/(mol \cdot m^{-3})$	$K=\frac{c(I_2, H_2O\ 中)}{c(I_2, CCl_4\ 中)}$
0.322	27.45	0.0117
0.503	42.9	0.0117
0.763	65.4	0.0117
1.15	101.0	0.0114
1.34	119.6	0.0112

应用分配定律时应该注意溶质在两相中是否有相同的分子形态。如果溶质分子在 α 相中是单分子的，在 β 相中有缔合、离解或化学反应等现象，式(5-141)就不能应用。这时应设法计算出溶质在 β 相中以单分子状态存在的浓度，才能应用该式。

分配定律虽然是经验定律，但可以由热力学原理推导出这一结论。设在等温等压下 B 在 α，β 中达分配平衡：

$$B(\alpha) \rightleftharpoons B(\beta)$$

则

$$\mu_B(\alpha) = \mu_B(\beta)$$

$$\mu_B^\ominus(\alpha) + RT\ln a_B(\alpha) + \int_{p^\ominus}^{p} V_B^\infty(\alpha)\mathrm{d}p = \mu_B^\ominus(\beta) + RT\ln a_B(\beta) + \int_{p^\ominus}^{p} V_B^\infty(\beta)\mathrm{d}p$$

其中符号(α)和(β)分别代表 α 相和 β 相。上式整理后可写成

$$\frac{a_B(\alpha)}{a_B(\beta)} = \exp\frac{\mu_B^\ominus(\beta) - \mu_B^\ominus(\alpha) + \int_{p^\ominus}^{p}[V_B^\infty(\beta) - V_B^\infty(\alpha)]\mathrm{d}p}{RT}$$

此式右端只是 T 和 p 的函数，即在定温定压下是一常数，若用 K 表示，则

$$\frac{a_B(\alpha)}{a_B(\beta)} = K$$

若溶液是稀薄溶液，则 $\gamma_B(\alpha)=1$，$\gamma_B(\beta)=1$，上式变为

$$\frac{c_B(\alpha)/c^\ominus}{c_B(\beta)/c^\ominus} = K \quad 即 \quad \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)} = K$$

这即是式(5-141)。

分配定律有广泛应用。例如，从表 5-7 可知，当分配平衡时，I_2 在 CCl_4 中的浓度远远大于在 H_2O 中的浓度。如果某水溶液中含有 I_2，若往此系统中加入 CCl_4，则水溶液中的 I_2 便浓聚于 CCl_4 中。这种过程称为萃取，CCl_4 称做萃取剂。

分配定律是萃取的理论基础。一般来说，萃取是将溶在 α 相中的物质抽提到不与 α 相互溶的 β 相中的过程。用萃取法可除去溶液中不希望有的物质，或将溶液中有用的物质分离出来。萃取作为一种分离手段目前已应用到各个领域，例如从矿物中提取稀有金属，从废原子核燃料中分离出铀的裂变产物，分离化学性质极相近的元素（例如铌和钽、锆和铪等）都采用萃取分离方法。在许多化学工业部门，经常要排放大量的含苯酚的废水，这些含酚废水中酚的含量虽不太高，一般没有达到饱和，但会对环境造成严重污染。为了减少水中酚的含量，在水排放前进行萃取处理。显然，所用萃取剂的分配系数即 $K=c_B(\text{萃取剂})/c_B(\text{水})$ 的值越大，萃取效果越好。表 5-8 中列出了几种溶剂萃取苯酚的分配系数。

表 5-8　分配系数（293K，101325Pa）

溶　剂	苯	杂醇油	三甲酚磷酸	醋酸丁酯
K	2.2	8	28	50

例 5-14　某化工厂排出的废水中含酚为 $100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$。现有 1m^3 废水分别用 1m^3 苯和 1m^3 醋酸丁酯进行萃取。试问萃取后，水中剩余酚的浓度为多少？

解：用苯作萃取剂，$K=2.2$。

设萃余相（即萃取后的废水）中含酚量为 x，则

$$\frac{100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}-x}{x}=2.2$$

解得 $x=31.3\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$。

若用醋酸丁酯作萃取剂，$K=50$：

$$\frac{100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}-x}{x}=50$$

解得 $x=1.96\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$。

若欲使废水中酚含量进一步降低，可采用多次萃取法。例如在上例中若再用醋酸丁酯萃取一次，则可算出两次萃取后水中酚的残余浓度 y：

$$\frac{1.96\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}-y}{y}=50,\quad y=0.00384\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

习题

5-1　298.2K 时，质量分数为 9.47％的硫酸溶液，其密度为 $1060.3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。在该温度下纯水的密度为 $997.1\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，求：

（1）H_2SO_4 的质量摩尔浓度 b_B；

（2）H_2SO_4 的物质的量浓度 c_B；

(3) H_2SO_4 的摩尔分数 x_B。

5-2　288.2K,101325Pa 下的空气 $2dm^3$,使其呈气泡状缓缓通过盛有 CS_2 的容器,出来的气体(其中 CS_2 已达饱和)进入压力为 101325Pa 的大气中。空气全部通过后,容器的质量减少了 3.011g,试求 288.2K 时 CS_2 的蒸气压。

5-3　在一定温度和压力下,已知:

$$V_B = a_2 + 2a_3b_B + 3a_4b_B^2$$

式中 a_2,a_3,a_4 均为常数,试把含有 1kg 溶剂的溶液的体积表示成 b_B 的函数。

5-4　293.2K,101325Pa 时,乙醇(A)和水(B)所形成的溶液,其摩尔体积可用下式表示:

$$V_m/(cm^3 \cdot mol^{-1}) = 58.360 - 32.640x_B - 42.980x_B^2 + 58.770x_B^3 - 23.450x_B^4$$

试把 V_A 和 V_B 表示为 x_B 的函数。

5-5　有一水和乙醇形成的溶液,$x(H_2O)=0.4$,乙醇的偏摩尔体积为 $57.5\times10^{-6}m^3 \cdot mol^{-1}$,溶液的密度为 $849.4kg \cdot m^{-3}$,试求此溶液中水的偏摩尔体积。

5-6　288K 时将含乙醇 96%(质量分数)的溶液 $10dm^3$ 稀释成 56%的溶液,试求:

(1) 应加水多少升;

(2) 稀释后溶液的体积。

已知 288K 水的密度为 $999.1kg \cdot m^{-3}$,稀释前水和乙醇的偏摩尔体积分别为 $14.6mL \cdot mol^{-1}$ 和 $58.01mL \cdot mol^{-1}$,稀释后分别为 $17.11mL \cdot mol^{-1}$ 和 $56.58mL \cdot mol^{-1}$。

5-7　若气体的状态方程为 $pV_m(1-\beta p)=RT$,求其逸度的表示式。

5-8　利用 Newton 图,求 298K,10^7Pa 下空气中 O_2 和 N_2 的逸度(设空气中 $x(O_2)=0.21$,$x(N_2)=0.79$)。

5-9　试计算 1mol H_2O 在过程:

H_2O(l,573K,10132500Pa)→H_2O(g,573K,10132500Pa)的 ΔG。已知 573K 时水的蒸气压为 85×101325Pa。

5-10　413.2K 时纯 C_6H_5Cl(l)和纯 C_6H_5Br(l)的蒸气压分别为 125238Pa 和 66104Pa。假定两液体形成某理想溶液在 413.2K 时沸腾(此时外压为 101325Pa),试求该溶液的组成以及在此情况下液面上蒸气的组成。

5-11　苯和甲苯在 293.2K 时蒸气压分别为 9958Pa 和 2973Pa。今以等质量的苯和甲苯在 293.2K 时相混合,试求:

(1) 苯和甲苯蒸气的分压;

(2) 液面上蒸气的总压。

5-12　A(l)和 B(l)形成理想溶液。现将 A 的摩尔分数为 0.4 的混合蒸气放在一个带有活塞的圆筒内,温度恒定为 T,使活塞慢慢压缩,试求:

(1) 气体压缩到刚出现液体时的总压为多少? 液体的组成为多少?

(2) 当溶液的正常沸点为 T 时,求溶液的组成。已知在该温度下 $p_A^*=40530$Pa,$p_B^*=121590$Pa。

5-13　在 298K,101325Pa 时,将 1mol 纯 C_6H_6(l)转移到 $x(C_6H_6)=0.2$ 的大量苯和甲苯的溶液中去,试计算此过程的 ΔG。

5-14　在 298.2K 时,当 SO_2 在 $1dm^3CHCl_3$ 中有 1.0mol 时,在溶液上面 SO_2 的平衡压

力为 53702Pa。当 SO_2 在 1dm^3 水中的总量达 1.0mol 时，在水溶液上面 SO_2 的平衡分压为 70928Pa，此时 SO_2 在水中有 13%电离成 H^+ 和 HSO_3^-。如今将 SO_2 通入一含有 1dm^3 $CHCl_3$ 和 1dm^3 水的 5dm^3 容器中（不含空气）在 298.2K 时达到平衡时，1dm^3 水中 SO_2 的总含量为 0.20mol，同时在水层中的 SO_2 有 25%电离，试求通入此 5dm^3 容器中的 SO_2 的物质的量。（注：SO_2 在 $CHCl_3$ 中既不电离也不反应，而在水中有如下电离反应：$SO_2+H_2O=H^++HSO_3^-$）。

5-15　标准条件下纯 O_2(g)和纯 N_2(g)在 0.10dm^3 水中分别溶解 4.89mL 和 2.35mL。将在 0℃，101325Pa 下与空气平衡的水煮沸，然后将逐出的气体干燥。试计算干燥后气体的组成。视空气的体积组成为 21%的 O_2 和 79%的 N_2。

5-16　某新合成的有机化合物，其中含碳 63.2%，氢 8.8%，其余的是氧（均为质量分数）。今将 0.0702g 的该化合物溶于 0.804g 樟脑中，凝固点比纯樟脑降低了 15.3K，由于樟脑的 K_f 较大，所以 ΔT_f 较大。试求该化合物的相对分子质量及化学式。

5-17　12.2g 苯甲酸，溶于 100g 乙醇中，使乙醇的沸点升高了 1.13K。若将 12.2g 苯甲酸溶于 100g 苯中，则苯的沸点升高 1.36K。计算苯甲酸在两种溶剂中的相对分子质量。计算结果说明什么问题？

5-18　在某高温熔液中，100.0g Pb 中溶有 2.500g Ag，该熔液在 573.2K 时析出 Pb(s)，纯 Pb 的熔点为 600.5K。若熔液为单原子理想溶液，求 Pb 的摩尔熔化热。

5-19　某水溶液含有非挥发性溶质，在－15℃时凝固，已知 0℃时冰的熔化热为 6.0kJ·mol^{-1}，100℃时水的汽化热为 40.6kJ·mol^{-1}，设二者均不随 T 而变化。假定上述为理想溶液，试求该溶液的：

(1) 正常沸点；

(2) 在 25℃时的蒸气压（该温度时水的蒸气压为 3170Pa）；

(3) 在 25℃时的渗透压。

5-20　298.2K 质量摩尔浓度为 6.83mol·kg^{-1}的 H_2SO_4 水溶液，其水蒸气分压为 1727Pa，而 2.467mol·kg^{-1}溶液的水蒸气分压为 2781Pa，试计算在此两溶液中水的化学势之差。如果溶液是理想溶液，则水在两溶液中的化学势之差又为多少？

5-21　300K 时 A(l)的蒸气压为 37338Pa，B(l)的蒸气压为 22656Pa。当 2mol A(l)和 2mol B(l)混合后，液面上蒸气的压力为 50663Pa，在蒸气中 A 的摩尔分数为 0.6。假定为理想气体。

(1) 求溶液中 A 和 B 的活度，并说明它们的标准状态是如何选取的；

(2) 在溶液中 γ_A 和 γ_B 各等于多少？

(3) 求 $\Delta_{mix}G$；

(4) 如果溶液为理想溶液，求 $\Delta_{mix}G$。

5-22　苯甲酸在水与苯中的分配，设在苯中缔合为$(C_6H_5COOH)_n$，单分子的浓度很少，证明等温等压下平衡时：

$$\frac{c(H_2O)}{c^{1/n}(C_6H_6)}=K$$

式中 $c(H_2O)$和 $c(C_6H_6)$分别为苯甲酸在水层和苯层中的总浓度（按单分子计算）。

5-23　293K 时，某有机酸在水和乙醚中的分配系数为 0.40。

(1) 该有机酸5g溶于0.10dm^3水中所成溶液,若连续两次,每次用0.02dm^3乙醚萃取,求水中还剩多少克有机酸?

(2) 若一次用0.04dm^3乙醚萃取,问水中还剩多少有机酸?比较以上两个结果,说明什么问题?

5-24　证明多组分均相系统中任意物质B的偏摩尔熵为

$$S_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C,\cdots} + V_B\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_B,n_C,\cdots}$$

5-25　B为理想溶液中的任一物质,试证明:

(1) $S_B = S_{m,B}^* - R\ln x_B$

(2) $V_B = V_{m,B}^*$

(3) $H_B = H_{m,B}^*$

5-26　纯净的N_2(g)以足够慢的速度,通过一个由3.000g非挥发性有机物溶于200g苯构成的溶液后,再通过纯苯。此时得知溶液减轻了2.1540g,同时纯苯减轻了0.0160g。求该有机物质的相对分子质量。并说明处理问题时作了什么近似。

5-27　设有B溶于A所形成的稀薄溶液,在其凝固点结晶出来的固相是B在A中的稀薄固态溶体,试证明:

(1) 凝固点与两个溶液的组成的关系为

$$\ln\frac{x_A(l)}{x_A(s)} = \frac{\Delta_s^l H_{m,A}}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T}\right)$$

其中$x_A(l)$和$x_A(s)$分别为液态溶液和固态溶体的组成;

(2) 在这种情况下,凝固点有可能升高。

5-28　300K及101325Pa时,图5-27左边容器中是浓度为0.01mol·dm^{-3}的蔗糖水溶液A,右边是浓度为0.005mol·dm^{-3}的蔗糖水溶液B,中间由一水的半透膜隔开。试问:

(1) 当达渗透平衡时,两毛细管中的液面哪边高?

(2) 渗透平衡时,两毛细管中液面相差多少?

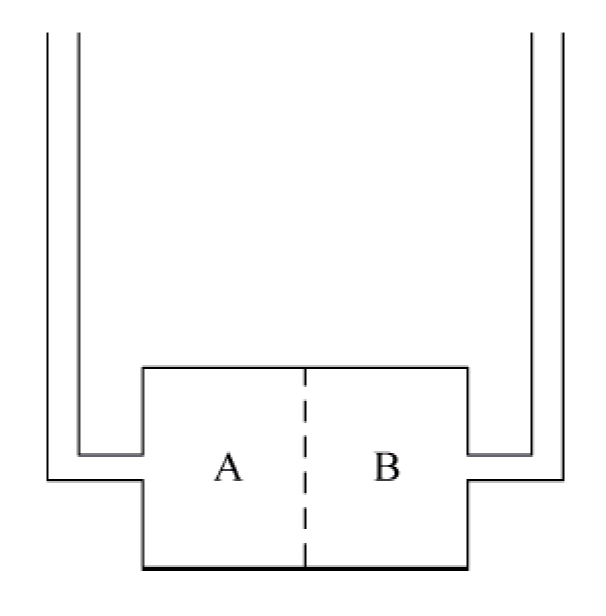


图5-27　5-28题图

5-29　质量摩尔浓度为b的NaCl水溶液,在298.2K时的渗透压为202650Pa,计算下述过程的$\Delta\mu$:

H_2O(溶液,b,298.2K,101325Pa) ⟶ H_2O(纯,298.2K,101325Pa)

5-30　δ铁的熔点是1808K,熔化热是15.36kJ·mol^{-1},Fe(l)和Fe(s)的热容差为1.255J·K^{-1}·mol^{-1},试证明在常压下Fe(l)和Fe(s)的摩尔Gibbs函数差是如下的温度函数:

$$\Delta G_m/(J\cdot mol^{-1}) = 13091 - 1.255(T/K)\cdot\ln(T/K) + 2.172T/K$$

在1673K时铁和硫化铁的液体溶液[x(Fe)=0.87]与纯固体的δ铁平衡共存,计算此熔融液体中铁的活度和活度系数。

5-31　在293.2K、101325Pa时,CCl_4在水中的溶解度为0.080g/100g水,若101325Pa时纯CCl_4的活度系数为1,试求溶液中CCl_4的活度系数。

5-32　15℃时,把丙酮、纯水(1)和苯(2)共同振荡,平衡后,测得丙酮在两相中的浓度分别为c_1=22.67mol·m^{-3},c_2=17.40mol·m^{-3}。在另一次实验中把丙酮与某KCl的水溶

液(3)及苯(4)共同振荡，平衡后测得丙酮在两相中的浓度分别为 $c_3=18.17\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$，$c_4=22.27\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$。假设丙酮在纯水溶液中的活度系数 $\gamma_1=1$，且在两种苯溶液中丙酮的活度系数 $\gamma_2=\gamma_4$。求在 15℃时，在该 KCl 水溶液中丙酮的活度系数为多少？

5-33　298.2K，101325Pa 下，水(A)-丙醇(B)组成溶液($M_B=60\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$)，测得如下数据：

x_B	0	0.1	0.6	1
$p_B\times10^2/p^\ominus$	0	1.737	2.000	2.862
$p_A\times10^2/p^\ominus$	3.126	2.987	2.618	0

已知以 A 和 B 分别作溶质时的 Henry 常数分别为 $k_{x,A}=0.1158p^\ominus$，$k_{x,B}=0.4123p^\ominus$，计算：

(1) 若分别按规定Ⅰ、规定Ⅱ、规定Ⅲ选标准状态，试计算 $x_B=0.1$ 的溶液中的 a_A 和 γ_A；

(2) 若分别按规定Ⅰ、规定Ⅱ、规定Ⅲ选标准状态，试计算 $x_B=0.6$ 的溶液中的 a_A 和 γ_A；

(3) 分别按规定Ⅰ、规定Ⅱ、规定Ⅲ，计算上述二溶液的 $\Delta\mu_A$；

(4) 试用规定Ⅰ列式表示上述二溶液的摩尔 Gibbs 函数差 ΔG_m；

(5) 试求出 $x_A\to1$ 和 $x_A\to0$ 时，三种规定的 γ_A 和 γ_B；

(6) 试用 p-x_B 图或 p-b_B 图表示 A 和 B 在三种规定时标准状态的位置。

5-34　Na(B)在汞齐(Hg 以 A 表示)中的活度服从

$$\lg a_B=\lg x_B+15.52x_B$$

(1) 求 Hg 的活度表示式：$a_A=f(x_B)$；

(2) $x_B=0.04$ 时，γ_A，a_A 及 γ_B，a_B 各为多少？

(3) 此处 A 和 B 的标准状态各是什么？

5-35　试从 $\mu=\mu^\ominus+RT\ln(p/p^\ominus)$证明理想气体有：

(1) $pV=nRT$

(2) $C_{p,m}-C_{V,m}=R$

5-36　试由化学势证明：若物质 B 在 α 液体和 β 液体中达分配平衡，则：

(1) α 相的 $p_B(\alpha)$等于 β 相的 $p_B(\beta)$；

(2) 分配系数等于 B 溶于 α 与 B 溶于 β 的 Henry 常数之比。

第6章 相 平 衡

本章讨论热力学基本原理对于相平衡的应用。关于简单的相平衡问题我们曾在前几章中遇到，例如可逆相变即是在无限接近于相平衡条件下的相变，溶液的蒸气压即是溶液与其蒸气达到相平衡时的压力。然而在生产和科学研究中遇到的相平衡问题往往比以上情况复杂得多，特别是当系统中含有的物质种类较多且存在的相数较多时更是如此。在本章将专门讨论这些问题。

本章主要讨论以下两方面的内容：

(1) 相平衡系统所遵守的普遍规律——相律。相律只是普适规则，不涉及相平衡系统的细节。

(2) 各种系统的相平衡情况与其所处的温度、压力、浓度等因素的具体关系。通常将这种关系用图直观地表示出来，叫做相图。从相图可以了解系统的具体相平衡情况，它是讨论系统具体相平衡细节的客观依据。

6.1 相平衡的必要条件

6.1.1 相和相数的确定

在前面几章我们曾多次提到“相”这个名词，但并未明确阐述相的概念。在热力学系统中，我们把物理性质和化学性质完全均匀的那一部分称为一个相。此处的“均匀”是指若从中任意选取两个等量的体积元，则它们的性质完全相同。一杯水中，各处的性质(如温度、密度等)相同，因此是一个相。只含有一个相的系统也称为均相系统，例如溶液是均相系统。若系统中包含两个或两个以上的相，则称多相系统或复相系统，例如过量的 NaCl(s)与其饱和水溶液构成的系统是多相系统。

在多相系统中，相与相之间存在界面，称为相界面。越过相界面，有些性质发生突变(即不连续变化)。如图 6-1 是在 101325Pa 下水的摩尔热容 $C_{p,m}(H_2O)$随温度的变化情况，0A、BC 和 DE 三条曲线分别为冰、水和水蒸气的热容曲线。273K 和 373K 分别为固、液共存和液、气共存的温度。不难看出，在两相共存的系统中，相界面两侧的 $C_{p,m}(H_2O)$是截然不同的。

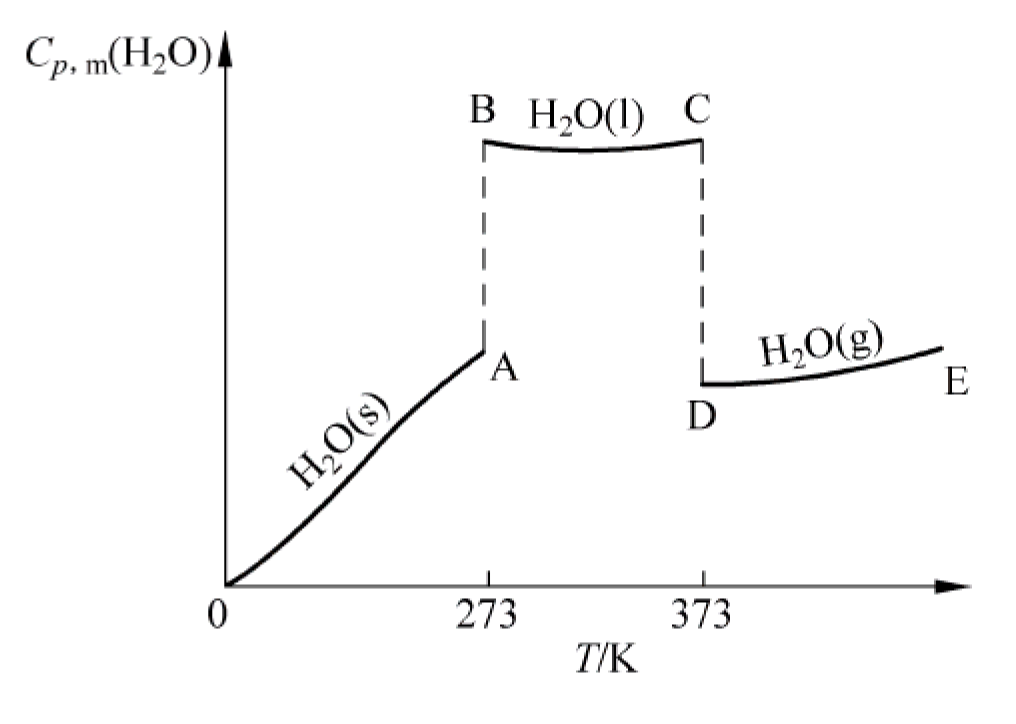


图 6-1 101325Pa 下 $C_{p,m}(H_2O)$与 T 的关系

一个系统所包含的相数，用符号 ϕ 表示。当系统的相数和各相的形态都不变时，我们就说系统处在确定的相态。显然，系统的“相态”和“状态”所包含的内容不完全相同。相态只是指相数 ϕ 和各相的形态(如气态、液态等)，而

状态包括的内容更多，即除了相态之外还包括各相的温度、压力、组成等更多的具体信息。对于一个指定的系统，决不可凭直观感觉确定其 ϕ 值。例如一个中间有隔板的容器，两侧分别装有 298.2K，101325Pa 下的液体水，则系统（整个容器中的水）ϕ 等于 1 而不等于 2，因为容器中的水性质完全均匀，此处的隔板并非相界面。同样，一堆小冰块也是一相。一杯牛奶，看上去似乎是一相，但却是多相，因为借助于显微镜就会看到其中的油（相）和水（相）是截然不同的。同样，白糖和面粉相互掺和之后，是两相而不是一相。对于含有多种物质的系统，只有当这些物质以分子程度相互混合（如溶液）时，才是均相系统。

6.1.2　相平衡的必要条件

在 5.3.3 节中我们曾经谈到，若 α，β 两相平衡，则存在于两相中的任意物质 B 在两相中的化学势相等。同样，对于任意相平衡系统，其中任一物质 B 在它所存在的所有相中的化学势必相等。若在第一、第二、……、第 ϕ 相中皆含有物质 B，则

$$\mu_B(1) = \mu_B(2) = \cdots = \mu_B(\phi) \qquad (6\text{-}1)$$

由于 $\Delta\mu_B$ 是物质 B 在相间传递的动力，因而满足式（6-1）时，B 在相间传递过程达到限度。当系统处于相平衡时，各相的质量及组成不随时间而改变。

对于多组分系统的相平衡，其中有些物质并不一定存在于所有相中。例如，蔗糖水溶液在一密闭容器中与其蒸气达到平衡，由于蔗糖为非挥发性溶质，所以气相中无蔗糖物质。所以该系统气液平衡的条件为水在溶液相及气相中的化学势相等，即

$$\mu(H_2O,sln) = \mu(H_2O,g)$$

另外在第 5 章讨论溶液的凝固点降低性质时，也只讨论固相中无溶质 B 的情况；渗透平衡是溶液与纯溶剂的平衡。在以上这些情况下，同一种物质在它所存在的不同相中化学势相等，因此它们都是相平衡系统。

然而，图 6-2 的情况则不同。容器中间为 $H_2(g)$ 的半透膜，两侧分别装有任意量的 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$。当 $H_2(g)$ 通过半透膜的传质过程在宏观上停止后，则

$$\mu(H_2,左) = \mu(H_2,右)$$

所以对 $H_2(g)$ 达相平衡。然而由于容器中间的半透膜对 O_2 而言相当于一个不透性的隔板，所以 $\mu(O_2,左) \neq u(O_2,右)$，可见对 O_2 未达相平衡，所以整个容器不是相平衡系统。

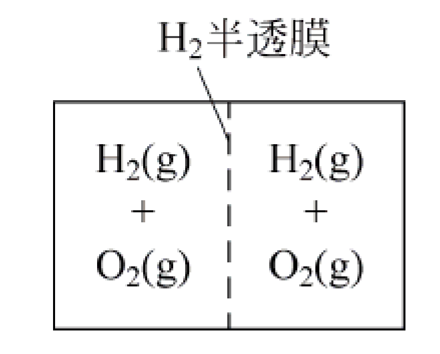


图 6-2　非相平衡系统举例

因此，对于一个多相系统，相平衡并不要求每一种物质在所有相中都存在，只要求每一种物质在它所存在的所有相中化学势等值。

6.2　相律

6.2.1　系统的物种数和组分数

一个系统中往往包括多种物质，我们将系统中所含物质的种类数称物种数，用符号 S 表示。

系统的物种之中，有些存在着化学反应。在各物种之间存在的独立的化学反应数用 R

表示。例如由 $H_2(g)$,$N_2(g)$和 $NH_3(g)$构成的系统(如果有催化剂存在),则系统的 $S=3$。由于在三种物质之间存在化学反应 $3H_2+N_2=2NH_3$,所以 $R=1$。

在 S 种物质中,若其中某些物质在同一相中的浓度始终保持某种数量关系,则称浓度限制条件。系统中这种独立的浓度限制条件数用 R'表示。例如在上述实例中若该混合物是由 $NH_3(g)$分解而得,则系统中 H_2 与 N_2 的浓度比始终保持 3∶1,因而 $R'=1$。在任一个相中,必存在 $\sum_B x_B=1$,这一关系不算作浓度限制条件,浓度限制条件是指除 $\sum_B x_B=1$ 以外的浓度关系,因此,浓度限制条件不是在每个相中必然有的。

为了科学地描述系统的情况,我们定义

$$K=S-R-R' \tag{6-2}$$

K 称为系统的组分数。例如,由氨气分解而得到的气体混合物,$K=3-1-1=1$,此系统为单组分系统。

有了物种数的概念之后,为什么还要另外定义一个组分数呢?这是因为对于同一个相平衡系统,物种数往往随人们主观考虑问题的方法、角度不同而异,而组分数却与这种人为因素无关。因此定义出组分数的概念就为用不同方法考虑问题的人提供了共同语言,从科学上讲,更能确切无误地描述系统。例如,有一杯水,多数人认为其中只含一种物质 H_2O,$S=1$,当然 R 和 R'均为 0,$K=1$。但也有人认为,由于水中必存在着少量的 H^+ 和 OH^-,因而 $S=3$。这样分析问题并无错误,但却与上述的物种数不同。但由于三种物质之间存在化学反应 $H_2O=H^++OH^-$ 和浓度限制条件 $x(H^+)=x(OH^-)$,所以 $R=1$,$R'=1$,于是 $K=3-1-1=1$,因此,同是一杯水,随着人考虑问题的角度不同,物种数可以是 1 也可以是 3,但组分数都必等于 1,即水是单组分系统。

6.2.2　自由度和自由度数

相平衡的一个重要特性是它与各相中物质的量无关。例如蒸气压是反映气、液两相平衡特性的物理量,它与液体的多少无关。溶解度是反映溶液与固态溶质两相平衡特性的物理量,它与固体溶质过量的多少无关。因此,描述相平衡系统不应该用容量性质而应该用强度性质。

在不引起旧相消失和新相形成的前提下,可以在一定范围内自由变动的强度性质,称为系统在指定相态下的自由度,因而,自由度是在保证系统相态不变的情况下,系统的独立变量。自由度数用 f 表示,自由度一般是指温度、压力、浓度等。

系统处于指定相态时的自由度数,对于研究相平衡问题是至关重要的,它不仅关系到如何从理论上描述一个相平衡系统,而且也关系到在实际上如何处理相平衡问题。实践表明,自由度数决定于系统的组分数和相数。Gibbs 从热力学原理导出了 $f=f(K,\phi)$的具体函数关系,称为相律或 Gibbs 相律。

6.2.3　相律

设系统中有 S 个物种,ϕ 相平衡共存。则描述系统相平衡性质的变量有 T,p 以及每一种物质在 ϕ 个相中的浓度,即

$$\left.\begin{matrix} T, p \\ x_1(1), x_2(1), \cdots, x_S(1) \\ x_1(2), x_2(2), \cdots, x_S(2) \\ \vdots \\ x_1(\phi), x_2(\phi), \cdots, x_S(\phi) \end{matrix}\right\} \text{共有 } S\phi + 2 \text{ 个变量}$$

其中下标 1,2,…,S 表示物质,而(1),(2),…,(ϕ)表示相。若这($S\phi$+2)个变量有了确定的值,系统的任何其他强度性质必有定值,例如第二个相的蒸气压 $p_1(2)$,$p_2(2)$,…,$p_S(2)$以及粘度、折光率等必有唯一确定的值。但是这($S\phi$+2)个变量并非都是独立变量,下面我们分别将其中不独立的变量扣除如下:

(1) 各相中的 S 个浓度必服从关系 $\sum\limits_{B} x_B = 1$,即每一相中有一个不独立浓度,共扣除 ϕ 个不独立浓度。

(2) 因为相平衡,所以同一种物质在 ϕ 个相中的化学势相等,即

$$\mu_B(1) = \mu_B(2) = \cdots = \mu_B(\phi)$$

即每一种物质都有(ϕ−1)个化学势等式,而 μ_B 是 T,p 以及浓度的函数,所以有(ϕ−1)个关于 T,p 及浓度的方程式,因而应扣去(ϕ−1)个不独立变量。系统中有 S 个物种,共扣除 $S(\phi-1)$个不独立变量。

(3) 若有 R 个独立的化学反应,即有 R 个不同的化学平衡,从而有 R 个关于化学势的等式 $\sum\limits_{B} \nu_B \mu_B = 0$,所以应扣除 R 个不独立变量。

(4) 若在各相中共有 R'个独立的浓度限制条件,则扣除 R'个不独立浓度。

从($S\phi$+2)个总变量中减去以上四项扣除,便是系统的独立变量数,即自由度数为

$$f = (S\phi + 2) - \phi - S(\phi - 1) - R - R'$$

即

$$f = S - R - R' - \phi + 2$$

将式(6-2)代入上式,得

$$f = K - \phi + 2 \tag{6-3}$$

式(6-3)称为相律。它具体描述自由度数与组分数和相数之间的关系。

应用相律时应该注意以下四个问题:

(1) 只有相平衡系统才服从式(6-3)。对于非相平衡系统不能直接套用该式,只能根据相律的推导过程,从总变量中逐一扣除不独立变量来求得自由度数。

(2) 式(6-3)中的数字 2 来源于系统的 T 和 p。若除此之外还有其他外界因素(如电场、磁场、重力场等)影响相平衡,也必须加上。如果系统中不是同一个压力,则应该将其他压力也加进去。因而在应用相律时,常常需要根据具体情况将“2”进行修改。

(3) 相律表明,对于指定的系统,相数越多则自由度越少。当 f=0 时,相数最多,最大相数用 ϕ_{max}表示;当 ϕ=1 时,自由度最多,用 f_{max}表示。

(4) 在指定某些变量的情况下系统的自由度数称为条件自由度,用 f^* 表示。例如,在 101325Pa 下,NaCl 的饱和水溶液与 NaCl(s)平衡共存时 f^* =2−2+1=1,因此溶解度与温度互为单值函数(一般情况如此),即指定温度以后,溶解度必有定值;若指定了溶解度值,

系统的温度就被确定。由于自由度数等于1,因此不可能同时指定两个变量,即只要指定一个变量,其他所有强度性质便随之而定。

应该指出,在相律的推导中我们曾假设每一种物质在每一相中均存在,虽然这种假设常不符合实际情况,但是并不妨碍式(6-3)的正确性。这是因为,若在某一个相中多算了一种物质,而在考虑相平衡时,亦将相应地多算一个化学势的等式。

相律是Gibbs在1876年将热力学理论应用于相平衡系统后得到的极为重要的普遍规律。由于结论是个抽象的数学表示式,加上发表在一个影响不大的小刊物上,所以当时并未引起人们的注意,一直没能得到实际应用。事隔十年之后,Roozeboom剥去了相律的抽象数学外衣,披露了它的物理实质,从此相律才普遍被人们所接收并得到广泛的应用。

相律有广泛的应用,主要由于它有普遍的指导作用。尽管我们不能由相律得出具体的相平衡数据,例如液体的蒸气压数据等,但它告诉人们一个普遍的定性规律。即使对于理论关系尚未搞清楚的系统,它也能对平衡系统作一定的正确描述,它的最大用处之一就是在具体知识不够的情况下可以告诉人们定性的结果,指出定量解决问题的线索,因而常常对一个科研方案的制定起到指导作用。另外,相律可帮助我们分析和解释许多具体问题。

例6-1　在101325Pa下苯甲酸在水及苯中达分配平衡。若苯甲酸在苯中浓度为0.01mol·m^{-3},问其在水中的浓度是否为定值。

解:下面用相律分析这一问题。在上述条件下若$f^*=0$,则一切强度性质(包括苯甲酸在水中的浓度)均为定值,不可改变。若$f^*\neq0$则还有独立变量,浓度还可以变。

此系统为三组分两相且p和一个浓度指定,所以$f^*=3-2+0=1$,因此,苯甲酸在水中的浓度可变。

由分配定律可知,在定温定压下,两相的浓度比等于常数(分配系数)。因而当分配系数确定后,苯甲酸在水相中的浓度才为定值。但因分配系数决定于T和p,可见在上述条件下,分配系数将随温度而改变,从而水相中苯甲酸的浓度随温度的不同而不同。

例6-2　碳酸钠与水可组成下列几种化合物:$Na_2CO_3\cdot H_2O$,$Na_2CO_3\cdot 7H_2O$和$Na_2CO_3\cdot 10H_2O$,试说明:

(1) 在101325Pa下与碳酸钠的水溶液和冰共存的含水盐最多可有几种;

(2) 在303.15K时可与水蒸气平衡共存的含水盐最多可以有几种。

解:此系统由Na_2CO_3和H_2O构成,故为二组分系统。虽然Na_2CO_3和水可形成几种水合物,但每生成一种水合物,就有一个化学平衡,组分数为2且不随生成化合物而改变。

(1) 此问题的关键是求出在101325Pa下系统的最大相数ϕ_{max}。

$$f^* = 2-\phi+1 = 3-\phi$$

当自由度为0时系统的相数最多,即

$$0 = 3-\phi_{max}$$

所以

$$\phi_{max} = 3$$

这表明,系统中最多只能有三个相,现在已经有水溶液和冰两个相,所以与溶液和冰共存的含水盐最多只能有一种。

（2）同理，在指定温度时 $\phi_{max}=3$，所以与水蒸气共存的含水盐最多可有两种。

6.3　单组分系统的两相平衡

本节所讨论的单组分系统是指由一种纯物质构成的系统。单组分的气-液，气-固和液-固两相平衡是十分常见的情况。尤其是在气-液平衡中，气体的压力即为液体的蒸气压。蒸气压的研究在工程上有很大的实用价值，因此早在 1834 年法国工程师 Clapeyron（克拉贝龙）就把液体的蒸气压与温度的关系归纳成一个经验公式：

$$\lg\{p\} = \frac{B}{T} + C \tag{6-4}$$

其中$\{p\}$代表蒸气压的数值，B 和 C 对于一种液体是两个不随温度变化的常数。后来人们也常把各种液体的蒸气压数据以此式形式列成表格。对于不同的液体，B 和 C 分别为不同的经验常数。

大约在 30 年之后，Clausius 从理论上推出了式（6-4）。

6.3.1　Clapeyron 方程

设在某温度和某压力下，纯物质的 α 相和 β 相平衡共存：

$$\mathrm{B}(\alpha, T, p) \rightleftharpoons \mathrm{B}(\beta, T, p) \tag{6-5}$$

据相平衡必要条件

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta)$$
$$\mathrm{d}\mu(\alpha) = \mathrm{d}\mu(\beta)$$

其中 $\mu(\alpha)$和 $\mu(\beta)$分别为 α 相和 β 相中物质 B 的化学势，对纯物质，它们就是 $G_m(\alpha)$和 $G_m(\beta)$，将 Gibbs 公式代入后得

$$-S_m(\alpha)\mathrm{d}T + V_m(\alpha)\mathrm{d}p = -S_m(\beta)\mathrm{d}T + V_m(\beta)\mathrm{d}p$$

其中 T 和 p 为两相平衡的温度和压力，整理后得

$$[S_m(\beta) - S_m(\alpha)]\mathrm{d}T = [V_m(\beta) - V_m(\alpha)]\mathrm{d}p$$

由于$(S_m(\beta)-S_m(\alpha))$是式（6-5）所表示过程的摩尔熵变 ΔS_m，$(V_m(\beta)-V_m(\alpha))$是摩尔体积变 ΔV_m，所以上式可简写作

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

因为式（6-5）所表示的过程是等温等压且无非体积功的可逆相变，所以

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$$

于是上式变为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \tag{6-6}$$

式（6-6）称做 Clapeyron 方程，适用于单组分系统的任意两相平衡。此式表示单组分两相平衡的温度与压力的函数关系，从数学上讲，T 和 p 中只有一个独立变量。根据相律，单组分

两相共存时的自由度数 $f=1-2+2=1$，这恰恰说明系统只有一个独变量。

在应用 Clapeyron 方程时，要注意其中相变热 ΔH_m 和相变过程的摩尔体积变 ΔV_m 要方向一致，即它们对应同一个相变过程。

Clapeyron 方程适用于任意单组分两相平衡。下面将该方程具体应用到三种最常见的两相平衡：气-液平衡、气-固平衡和固-液平衡。

1. 气-液平衡

此时 Clapeyron 方程具体化为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_l^g H_m}{T\Delta_l^g V_m} \tag{6-7}$$

其中 $\Delta_l^g H_m$ 是摩尔汽化热，$\Delta_l^g V_m$ 是液体汽化过程的摩尔体积变，p 是液体的蒸气压，所以式(6-7)描述的是液体的蒸气压与温度的关系。

若做适当近似，与气体相比忽略液体体积 $V_m(\mathrm{l})$，并将蒸气视作理想气体，则

$$\Delta_l^g V_m = V_m(\mathrm{g})-V_m(\mathrm{l})\approx V_m(\mathrm{g})=\frac{RT}{p}$$

代入式(6-7)，得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_l^g H_m}{RT^2/p}$$

即

$$\frac{\mathrm{d}\ln\{p\}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_l^g H_m}{RT^2} \tag{6-8}$$

此式称 Clausius-Clapeyron 方程，也简称为克-克方程。它是由热力学原理导出的用于计算纯液体蒸气压的基本方程。

若近似认为摩尔汽化热 $\Delta_l^g H_m$ 不随温度变化，将式(6-8)积分得

$$\ln\{p\}=-\frac{\Delta_l^g H_m}{RT}+C' \tag{6-9}$$

这便是经验方程式(6-4)，C'是积分常数。上式表明经验参数 $B=-\Delta_l^g H_m/(2.303R)$，决定于物质的本性。式(6-9)提供了实验测定液体汽化热的方法。多次测量不同温度下液体的蒸气压，然后以 $\ln\{p\}$对 $1/T$ 作图，近似得一条直线。此直线的斜率等于$-\Delta_l^g H_m/R$，于是就可求出 $\Delta_l^g H_m$。

表面上看来，液体的蒸气压随温度的变化与它的摩尔汽化热似乎是两回事，但热力学能把两者的内在联系揭示出来，从而使人们解决实际问题的能力大为提高。汽化热的直接测定属于量热技术，它需要复杂的设备和高超的实验技能，而蒸气压的测定就容易得多，所以利用克-克方程从蒸气压数据求取汽化热是一种简单易行的方法。由易测量数据求算难测量数据是热力学发挥作用的一个重要方面。

在计算蒸气压时，经常将式(6-8)在两个温度 T_1 和 T_2 之间定积分，若把 $\Delta_l^g H_m$ 近似为常数，得

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_l^g H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \tag{6-10}$$

其中 p_2 和 p_1 分别为 T_2 和 T_1 时的蒸气压。若 T_1 是液体的正常沸点，则 $p_1=101325\text{Pa}$。因此当知道某液体的沸点时，就可由式(6-10)求出任意温度 T_2 时的蒸气压 p_2；反之，若知道某温度时的蒸气压，便可以算得液体的沸点。

例 6-3　已知水的正常沸点为 373.15K，摩尔汽化热 $\Delta_l^g H_m(373.15\text{K})=40.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，若近似认为 $C_{p,m}(H_2O,l)\approx C_{p,m}(H_2O,g)$，试计算：

(1) 368.15K 时水的蒸气压；

(2) 在气压为 57300Pa 的高山上水的沸点。

解：(1) 由上述可知，在 373.15K 时水的蒸气压为 101325Pa，同时 $\Delta_l^g H_m$ 近似为常数，所以根据式(6-10)：

$$\ln\frac{p(368.15\text{K})}{101325\text{Pa}}=\frac{40.6\times10^3}{8.314}\times\left(\frac{1}{373.15}-\frac{1}{368.15}\right)$$

解得

$$p(368.15\text{K})=84848\text{Pa}$$

(2) 沸点即为液体蒸气压等于外压时的温度，因此求外压为 57300Pa 时水的沸点就是求当蒸气压为 57300Pa 时水的温度是多少，所以

$$\ln\frac{57300}{101325}=\frac{40.6\times10^3}{8.314}\times\left(\frac{1}{373.15}-\frac{1}{T_2/\text{K}}\right)$$

解得

$$T_2=357.59\text{K}$$

在用克-克方程计算液体蒸气压时，若缺乏 $\Delta_l^g H_m$ 数据，可用 Trouton 规则估算。此规则指出，对于正常液体，存在关系

$$\frac{\Delta_l^g H_m}{T_b}\approx 88\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

正常液体是指无缔合的非极性液体，式中 T_b 为液体的正常沸点。Trouton 规则是个近似的经验规则。它表明，所有正常液体在沸点时的摩尔汽化熵都约等于 $88\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

2. 气-固平衡

与气-液平衡的处理相类似，对于气-固平衡有下列关系：

$$\frac{\mathrm{d}\ln\{p\}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_s^g H_m}{RT^2}\tag{6-11}$$

此式也称克-克方程。其中 p 是固体的蒸气压，$\Delta_s^g H_m$ 是摩尔升华热。式(6-11)描述固体的蒸气压与温度的关系，将 $\Delta_s^g H_m$ 近似视为常数时，它也有近似于式(6-9)或式(6-10)的积分形式。

3. 液-固平衡

此时 Clapeyron 方程的具体形式为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_s^l H_m}{T\Delta_s^l V_m}\tag{6-12}$$

其中 $\Delta_s^l H_m$ 是摩尔熔化热，$\Delta_s^l V_m$ 是固体熔化为液体过程的摩尔体积变。由于固-液共存的温度 T 是熔点(或凝固点)，因此式(6-12)描述压力对于熔点的影响。例如冰融化成水

$$H_2O(s,T,p) \longrightarrow H_2O(l,T,p)$$

由于熔化过程吸热，$\Delta_s^l H_m > 0$，而冰的密度小于水的密度，$\Delta_s^l V_m = V_m(l) - V_m(s) < 0$。据式(6-12)知

$$\frac{dp}{dT} < 0 \quad 或 \quad \frac{dT}{dp} < 0$$

这表明冰的熔点随压力升高而降低。在常压下 263K 的冰是稳定的，若给冰加压，当压力加到足够大时，263K 的冰便融化成水。

为了具体计算不同压力下固体的熔点，常将式(6-12)写作

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m}$$

$$d\ln\{T\} = \frac{\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m} dp$$

其中 $\{T\}$ 代表熔点的数值。设在压力 p_1 和 p_2 下的熔点分别为 T_1 和 T_2，则上式积分

$$\int_{T_1}^{T_2} d\ln\{T\} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m} dp$$

对于固-液平衡系统，当压力变化范围不很大时 $\Delta_s^l V_m$ 和 $\Delta_s^l H_m$ 均可近似视为常数，于是上式为

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m}(p_2 - p_1) \tag{6-13}$$

若 $p_1 = 101325\text{Pa}$，则 T_1 即为正常熔点，由此式即可求得任意压力 p_2 下的熔点 T_2。

6.3.2　压力对蒸气压的影响

蒸气压是液体的重要性质，它表示液体挥发的难易程度。在同样的条件下，液体的蒸气压越大，表示液体越易于挥发。对于指定的液体，其蒸气压决定于液体所处的状态，写作

$$p_v = f(T,p)$$

此处 T 和 p 是液体的温度和压力，p_v 代表液体的蒸气压，因此蒸气压也是液体的状态函数，只要液体的状态确定(比如 298.15K，101325Pa 的液体水)，即使无蒸气存在，蒸气压也是客观存在的且有唯一确定的值。

如果纯物质的蒸气在同一容器中与液体平衡共存，此时蒸气压(即饱和蒸气的压力)p_v 就是液体的压力 p。这类问题已于克-克方程中讨论过。如果液体与其蒸气通过一个膜达平衡，如图 6-3，此时液体的压力是可以独立改变的。半透膜允许物质的分子通过，但膜是气、液两相的相界面。在一定温度下，若液体压力为 p_1 时，蒸气压(即蒸气的压力)为 p_v，即

$$l(T,p_1) \rightleftharpoons g(T,p_v)$$

则

$$\mu(l,T,p_1) = \mu(g,T,p_v) \tag{6-14a}$$

图 6-3　压力对蒸气压的影响

若液体压力变为 p_2，蒸气压相应为 p'_v，即

$$l(T, p_2) \rightleftharpoons g(T, p'_v)$$

则

$$\mu(l, T, p_2) = \mu(g, T, p'_v) \tag{6-14b}$$

对比式(6-14a)和(6-14b)，显然

$$\mu(l, T, p_1) \neq \mu(l, T, p_2)$$

所以

$$\mu(g, T, p_v) \neq \mu(g, T, p'_v)$$

因此

$$p_v \neq p'_v$$

即在等温下当液体压力改变时，其蒸气压也会改变。

在气-液平衡时

$$\mu(l) = \mu(g)$$
$$d\mu(l) = d\mu(g)$$

等温情况下，上式为

$$V_m(l)dp = V_m(g)dp_v$$

所以

$$\left(\frac{\partial p_v}{\partial p}\right)_T = \frac{V_m(l)}{V_m(g)} \tag{6-15}$$

式(6-15)表明液体的蒸气压对外压的依赖关系。此式的意义为，当外压改变 1 个单位时，蒸气压将改变 $V_m(l)/V_m(g)$ 个单位，由于此比值极小，所以外压对于蒸气压的影响微弱，这与温度对于蒸气压的影响是不可相比的，因此在 p 变化不很大的情况下，通常忽略它对蒸气压的影响，可以近似认为纯液体的蒸气压只是温度的函数。

由于 $V_m(l)/V_m(g)$ 的符号为正，所以 $dp_v/dp>0$，说明当增大液体压力时，其蒸气压增大。在实际问题中，一般液面上除了其蒸气以外还有其他惰性气体。如图 6-4，蒸气压为 p_v，惰性气体的压力为 $p_{惰}$，则液体的压力为

$$p = p_v + p_{惰}$$

因此，增加液面上的惰性气体，就增大了液体压力，从而使蒸气压升高。

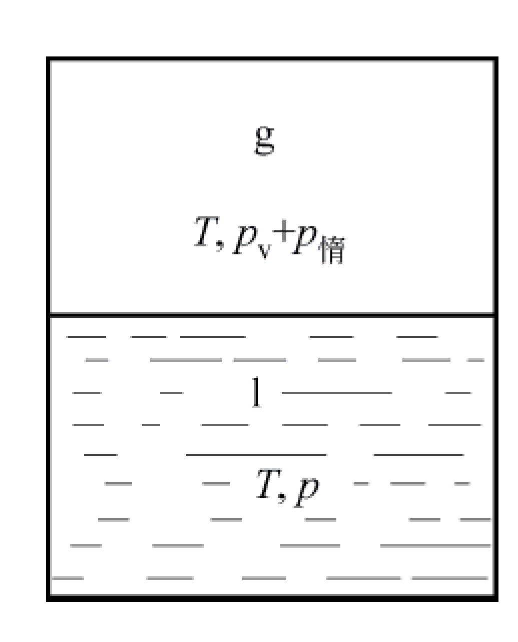


图 6-4　惰性气体的存在使蒸气压升高

若将蒸气当做理想气体，则

$$V_m(g) = \frac{RT}{p_v}$$

代入式(6-15)，得

$$\left(\frac{\partial p_v}{\partial p}\right)_T = \frac{V_m(l)}{RT/p_v}$$
$$\left(\frac{\partial \ln\{p_v\}}{\partial p}\right)_T = \frac{V_m(l)}{RT}$$

其中 $\{p_v\}$ 代表蒸气压的数值。设无惰性气体时的蒸气压为 p_v^*（此时液体的压力也为 p_v^*），

有惰性气体存在时的蒸气压为 p_v(此时液体压力 $p=p_v+p_{惰}$)。将上式定积分：

$$\int_{p_v^*}^{p_v} \mathrm{d}\ln\{p_v\} = \int_{p_v^*}^{p} \frac{V_m(\mathrm{l})}{RT}\mathrm{d}p$$

若近似认为液体体积 $V_m(\mathrm{l})$不随压力而改变,则上面积分为

$$\ln\frac{p_v}{p_v^*} = \frac{V_m(\mathrm{l})}{RT}(p-p_v^*) \tag{6-16}$$

此式可用于计算有惰性气体存在时液体的蒸气压。

6.4　单组分系统的相图

相律只告诉我们一个系统中 f 和 ϕ 的数量关系,并不告诉我们 f 具体是哪几个变量,ϕ 具体是几个什么相态,这类具体问题只有相图才能回答。相图是由实验得到的,即把大量的相平衡实验结果用一张图表示出来。除少数系统之外,大部分系统的相图不能用理论的办法进行推算。

对于单组分系统 $K=1$,$f=1-\phi+2=3-\phi$。若 $\phi=1$,则 $f=2$,在 p-T 图上是一块面积;若 $\phi=2$,则 $f=1$,在 p-T 图上是一条曲线;若 $\phi=3$,则 $f=0$,在 p-T 图上是一个点。因此,可以用二维平面图表示单组分系统的相态情况。

6.4.1　水的相图

图 6-5 为实验测得的水的相图。其中曲线 OA 为气-液共存,通过测不同温度时水的蒸气压而得到,显然 OA 的方程就是克-克方程式(6-8)。曲线 OB 代表液-固平衡共存,测不同压力下的冰点而得,OB 的方程是 Clapeyron 方程式(6-12)。曲线 OC 代表固-气平衡,通过测不同温度下冰的蒸气压而得到,OC 的方程是克-克方程式(6-11)。

上述三条曲线把坐标平面分为三个部分,它们分别代表三个单相区,如图所示。在单相区内 T 和 p 可独立改变,$f=2$。

图中 O 点为水蒸气、水和冰三相平衡共存,称为三相点,$f=0$。该点由我国著名物理化学家黄子卿教授测得:温度为 273.16K(0.01℃),压力为 610.6Pa。

应该说明,三相点不是冰点。它们是两个不同的概念,所对应的温度 T 和压力 p 的值也各不相同。①如图 6-6 所示,三相点时,所涉及的系统是一个纯水系统,$K=1$,是纯水蒸气、液体水和冰三相平衡共存,$f=1-3+2=0$。所以三相点的 T 和 p 由水本身自定,不能任意改变;而通常的冰点时所涉及的系统是水与空气相接触并被空气所饱和的系统,严格说是一个二组分的稀薄溶液,共存的三相是空气、稀薄溶液和冰。$f=2-3+2=1$,系统仍有一个自由度,所以当压力改变时冰点也随着改变。②三相点时,纯水系统的压力仅为 610.6Pa;而冰点时系统的压力要大得多,为 101325Pa,而且气相主要由空气构成,其中水蒸气所占比例很小。根据以上两方面的原因,可以算得,由于空气的溶入使液相变为溶液,因而使冰点降低了 0.0024K;另外,由于压力从 610.6Pa 改变为 101325Pa,根据 Clapeyron 方程计算,冰点又降低了 0.0075K。这两种效应之和为 0.0024K+0.0075K=0.0099K,所以通常所说的水的冰点(273.15K)比三相点降低了约 0.01K。

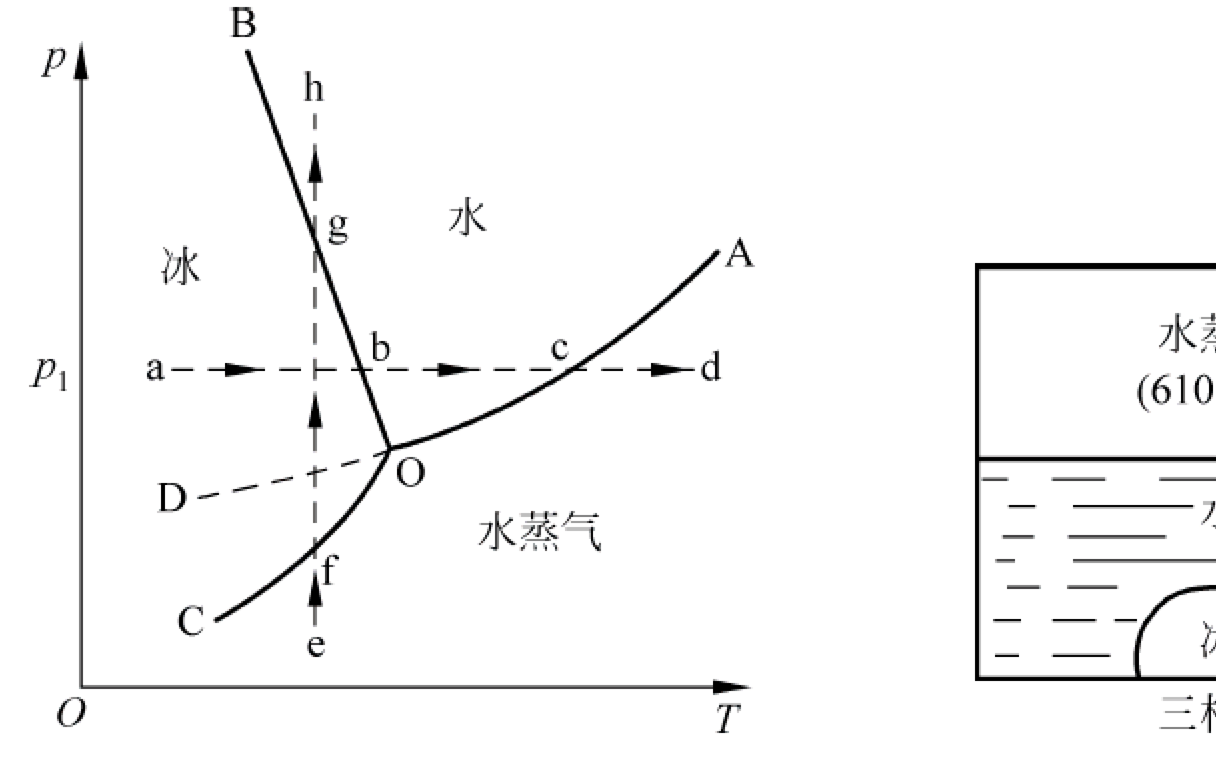
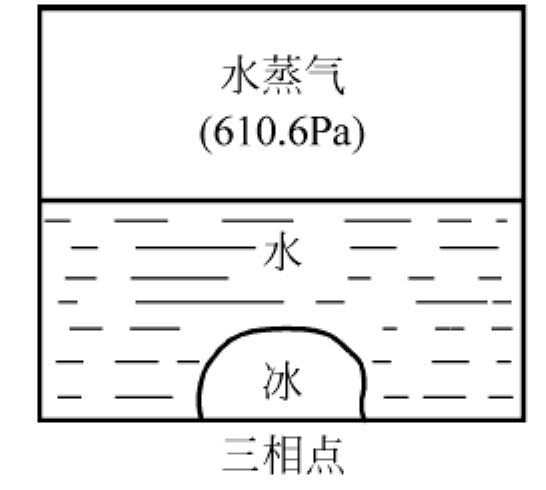


图 6-5　水的相图



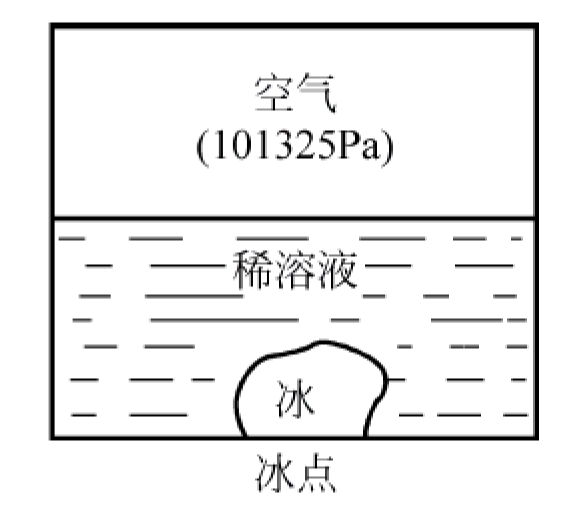


图 6-6　水的三相点与冰点的区别

关于水的相图,应作如下三点说明:

(1) 图 6-5 中的气-液共存线 OA 不能无限延长,A 点为水的临界点,$T_c=647.2K$,$p_c=2.206\times10^7Pa$,当 $T>T_c$ 时为气相区。

(2) 图中 OB 线也不能无限延长。实验发现,在 2.027×10^8Pa 以上冰会出现不同晶型,目前已经发现了八种不同的冰,因此在高压下水的相图是一个复杂的图形。

(3) 虚线 OD 是过冷水的气-液共存线。它是 AO 线的延长线,代表过冷水的蒸气压与温度的关系,在小心操作的情况下,OD 线可以测到近 230K。OD 线在 OC 线之上,表明过冷水的蒸气压比同温下处于稳定状态的冰的蒸气压大,即过冷水的化学势大于冰的化学势,因而过冷水在热力学上是不稳定的,称做亚稳态。

相图表明了水的相态与 T 和 p 的关系。图中的每一个点,都代表纯水由指定的温度和压力所确定的一个状态。根据相图,我们能方便地确知在任意指定的温度、压力下纯水系统将以怎样的相态存在,可以确定它是单相的冰、水或气,还是某两相共存,还是三相共存。

其次,相图上的每一条连接着许多状态点的线段都代表一个变化过程。根据相图,我们可以对任一个变化过程进行相变分析,详细说明系统经历的一系列变化。例如系统由 a 点(其对应的压力为 p_1)沿水平线变化至 d 点。这是一个等压加热升温过程。a 点是冰,当升温至 b 点时,即达熔点(若 $p_1=101325Pa$,则 b 点的温度为 273.15K),开始出现液态水,此时为单组分两相,所以 $f^*=1-2+1=0$,因此系统温度保持不变(273.15K),直至冰全部融化成水,系统变成一相,进入液相区,$f^*=1$,随加热水温不断升高。当升温至 c 点时($T=373.15K$),开始出现水蒸气,此时气、液两相共存,自由度为 0,加热过程中温度不变,直至水全部汽化成水蒸气,便进入气相区,$f^*=1$,温度逐渐升高,直至 d 点。

如果由 e 点沿竖直方向达 h,此过程为等温加压过程。在 e 点系统为水蒸气,逐渐压缩至 f 点时,变为饱和水蒸气,开始有冰析出,此时固、气两相共存,$f^*=0$,随压缩不断进行,压力不变,但是水蒸气逐渐减少,同时冰逐渐增多,直至水蒸气全部凝华为冰,进入固相区,$f^*=1$,随压缩冰的压力迅速升高。达 g 点时,冰开始融化,此时冰、水两相共存,$f^*=0$,压力不变,直至冰全部融化成水,进入液相区,$f^*=1$,随压缩压力逐渐升高至 h 点。可见有了相图,人们可以方便地分析系统的状态以及状态变化。相图在实际工作中有很大实用价值。

图 6-5 中水的相图是单组分系统的基本相图,任何单组分系统的相图都可看做是由若

干个这种基本相图组合而成的。常见系统的相图都可以在专门的手册中查到。能够快速且准确无误地看懂别人由实验测得的相图,是学好本章的关键之一。

*6.4.2 硫的相图

在目前实验所及的范围内,发现硫有四种不同的相态:气态硫、液态硫以及单斜硫 s_1 和正交硫 s_2 两种固体。对于单组分系统,$\phi_{max}=3$,硫有四个三相点,四个单相区如图 6-7 所示。图中各线、点的意义如下。

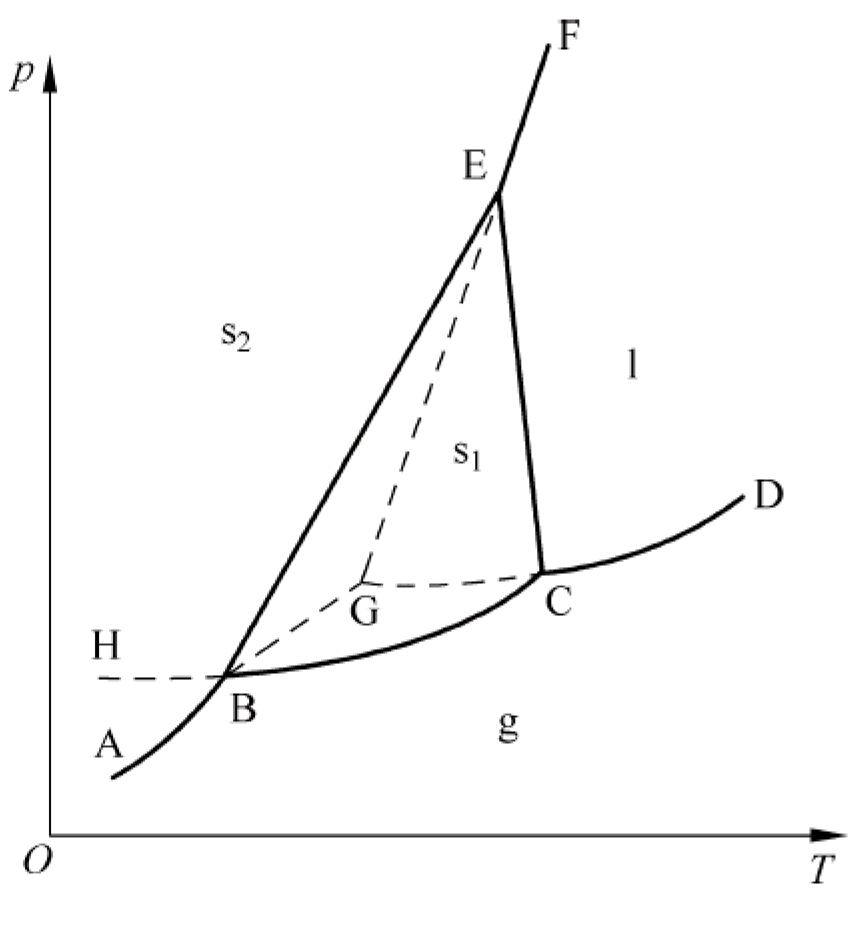


图 6-7 硫的相图

(1) 曲线

AB:s_2-g 平衡共存

BC:s_1-g 平衡共存

CD:l-g 平衡共存

CE:s_1-l 平衡共存

BE:s_1-s_2 平衡共存

EF:s_2-l 平衡共存

这些曲线的方程是 Clapeyron 方程。

(2) 虚线

BG:s_2-g,过热正交硫的蒸气压曲线。

CG:l-g,过冷液体的蒸气压曲线。

GE:s_2-l,过热正交硫的熔化曲线。

BH:s_1-g,过冷单斜硫的蒸气压曲线。

这些相平衡均是亚稳相平衡。

(3) 三相点

B:s_2-s_1-g

C:s_1-g-l

E:s_1-s_2-l

G:s_2-g-l,亚稳相平衡

6.5 二组分理想溶液的气-液相图及其应用

二组分系统 $K=2$,$f=2-\phi+2=4-\phi$。当 $\phi=1$ 时,$f=3$,即系统最多可有三个自由度。当 $f=0$ 时,$\phi=4$,最多可有四相共存,因此二组分系统的相图是三维空间的立体图形,作图和看图都有不便。为了用平面图表示二组分系统的状态,我们固定一个自由度,则 $f^*=3-\phi$,这样的相图有三种:① p-x 图:即保持 T 不变;② T-x 图:即保持 p 不变;③ p-T 图:即保持组成不变。在这些图上最多有两个自由度,最大相数为 3。在上述三种相图中,p-T 图用得最少,T-x 图用得最多。

本节先讨论理想溶液的相图,并借此讨论相图中具有普遍意义的一些问题。

6.5.1 p-x 图(蒸气压-组成图)

这类图纵坐标是压力或蒸气压 p,横坐标是组成;最左端代表 $x_A=1$,$x_B=0$,即纯 A;

最右端代表 $x_A=0, x_B=1$，即纯 B。

如图 6-8，对于理想溶液，A 和 B 在全部浓度范围内都服从 Raoult 定律，所以它们各自的蒸气分压是图中的两条虚的直线，

$$p_A = p_A^* x_A, \quad p_B = p_B^* x_B$$

溶液上方蒸气的压力，即溶液的蒸气压 p 为

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = p_A^*(1-x_B) + p_B^* x_B \\ &= p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B \end{aligned} \qquad (6\text{-}17)$$

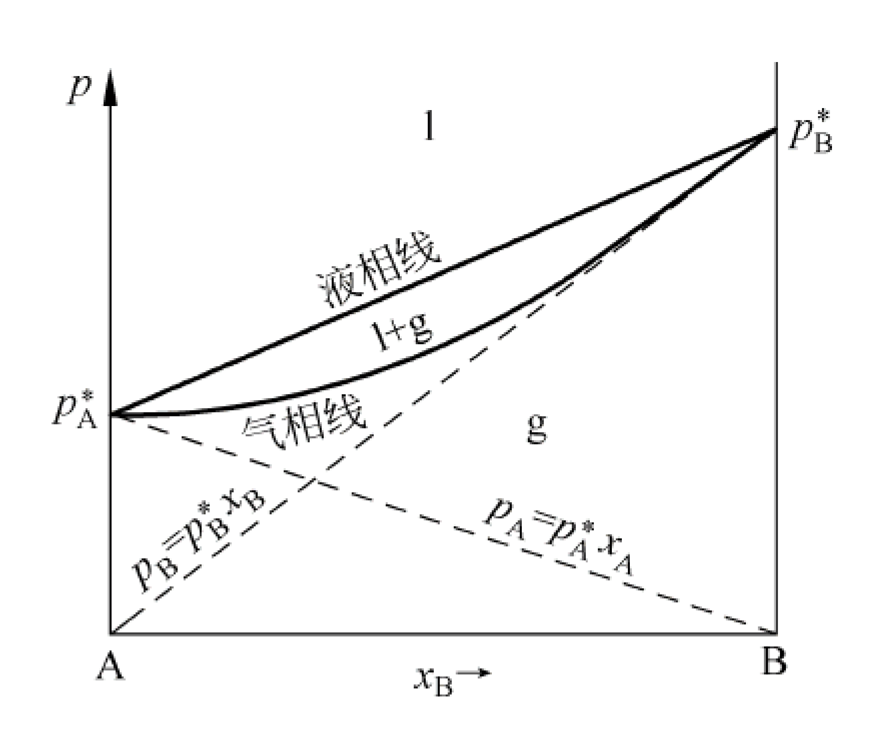


图 6-8　理想溶液的 p-x 图

可见理想溶液的蒸气压 p 与 x_B 成直线，因此，将 p_A^* 和 p_B^* 两点连接起来就是式(6-17)对应的直线。此直线代表蒸气压 p 与液相组成 x_B 的关系，叫液相线。

为能全面了解气-液平衡系统的情况，我们不仅需要知道液相组成 x_B，同时还需知道溶液上方气相的组成。气相组成通常用 y_B 表示，以与液相组成相区别。显然

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)x_B} \qquad (6\text{-}18)$$

因此只要知道一定温度下纯组分的 p_A^* 和 p_B^*，就能用上式从溶液的组成求出与它平衡共存的气相的组成，因为

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p}, \quad y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p}$$

所以

$$\frac{y_B}{y_A} = \frac{p_B^*}{p_A^*} \cdot \frac{x_B}{x_A} \qquad (6\text{-}19)$$

若 B 为易挥发组分，$p_B^* > p_A^*$，则

$$\frac{y_B}{y_A} > \frac{x_B}{x_A}$$

由此可导出

$$y_B > x_B \qquad (6\text{-}20)$$

即理想溶液中易挥发组分在气相中的含量大于它在液相中的含量。这是不难理解的，因为易挥发组分更容易逸出到气相中去。共存的气、液两相对应于同一个压力，据式(6-20)，代表气相组成的点(p, y_B)总在代表液相组成的点(p, x_B)之右。在整个浓度区间内，代表气相组成的点构成的线称气相线，于是气相线是位于液相线下边的一条曲线。

当系统压力很高时，必为液相，所以液相线以上为液相区，此时 $f^*=2-1+1=2$，即溶液的压力和浓度可同时独立改变；压力很低时，必为气相，所以气相线之下是气相区，$f=2$；液相线与气相线之间为气、液共存区，此时 $f^*=2-2+1=1$。若指定压力，则在通过该压力的水平线上 x_B 和 y_B 有确定值。若指定溶液组成 x_B，则与之对应的 p 和 y_B 也必确定。同样指定 y_B，则 p 和 x_B 必确定。

在相图上，代表系统总组成的点叫物系点，代表某一相组成的点称为相点。图 6-8 中的横坐标，既是溶液组成，也是气相组成和物系组成。物系点只告诉我们系统在相图中的位置(相态情况)，相点才告诉我们此时系统各相的具体情况。在单相区(均相系统)，物系点与相点重合。在两相区，物系点与液相点和气相点不重合，通过物系点作水平线与液相线和气相

线的交点分别为液相点和气相点。

6.5.2　T-x 图(沸点-组成图)

通常最容易满足的条件是 $p=101325\text{Pa}$,即压力等于常数。例如工厂里或实验室里的化学反应和分离过程,大多数在常压条件下进行。因而 T-x 相图最为有用。

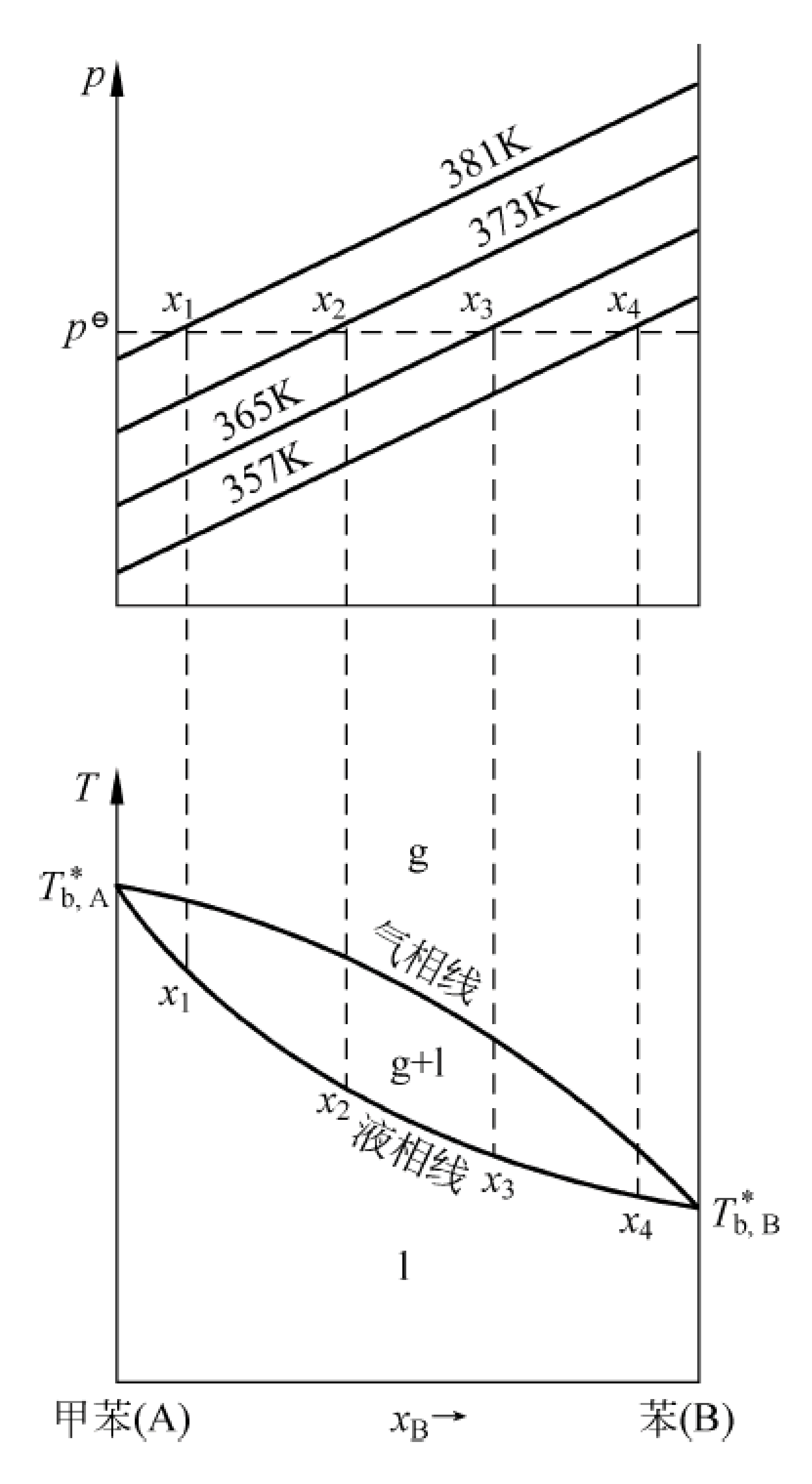


图 6-9　从 p-x 图绘制 T-x 图

T-x 图一般可通过以下两种方法测得:

(1) 如果实验测定了 p-x 图,可以将 p-x 图转化成 T-x 图。以苯和甲苯系统为例,它们形成的溶液可近似为理想溶液。已知在不同温度下(如 357K,365K,373K,381K)该系统的 p-x 图,如图 6-9(上图)为四条液相线。从该图纵坐标为 101325Pa 处画一水平线与各线分别交于 x_1,x_2,x_3,x_4 各点。即组成为 x_1 的溶液在 381K 时开始沸腾,组成为 x_2 的溶液在 373K 时开始沸腾(其余类推)。把沸点与组成的关系相应地标在下图中,就得到了 T-x 图的液相线。再根据式(6-18)分别求出相应的气相组成,即可得到气相线。气相线之上为气相区,液相线之下为液相区,液相线与气相线中间的区域为气、液共存区。若物系点落在两相区,通过物系点作一水平线,则系统中两相的组成分别可从气相线和液相线上读出。

(2) 在恒定压力下,直接利用沸点仪测定各种不同浓度溶液的沸点和沸点时的气相组成。据测量数据,直接画出图 6-9。

6.5.3　杠杆规则——质量守恒的必然结果

总组成为 X_B 的物系点落在两相区时,气、液两相的组成分别从气相线和液相线上读出。如图 6-10,若物系点为 O,则 a,b 分别为液相点和气相点,其组成分别为 x_B,y_B。据质量守恒原理,系统中所含 B 的物质的量等于液相与气相中所含 B 的物质的量之和,即

$$nX_B = n(\text{l})x_B + n(\text{g})y_B$$

其中 $n(\text{l})$和 $n(\text{g})$分别为液相的物质的量和气相的物质的量,n 为系统的物质的量,$n=n(\text{l})+n(\text{g})$,则

$$[n(\text{l}) + n(\text{g})]X_B = n(\text{l})x_B + n(\text{g})y_B$$

即

$$n(\text{l})(X_B - x_B) = n(\text{g})(y_B - X_B) \tag{6-21}$$

此式是根据质量守恒导出的,它是质量守恒的必然结果,所以它具有普遍意义。

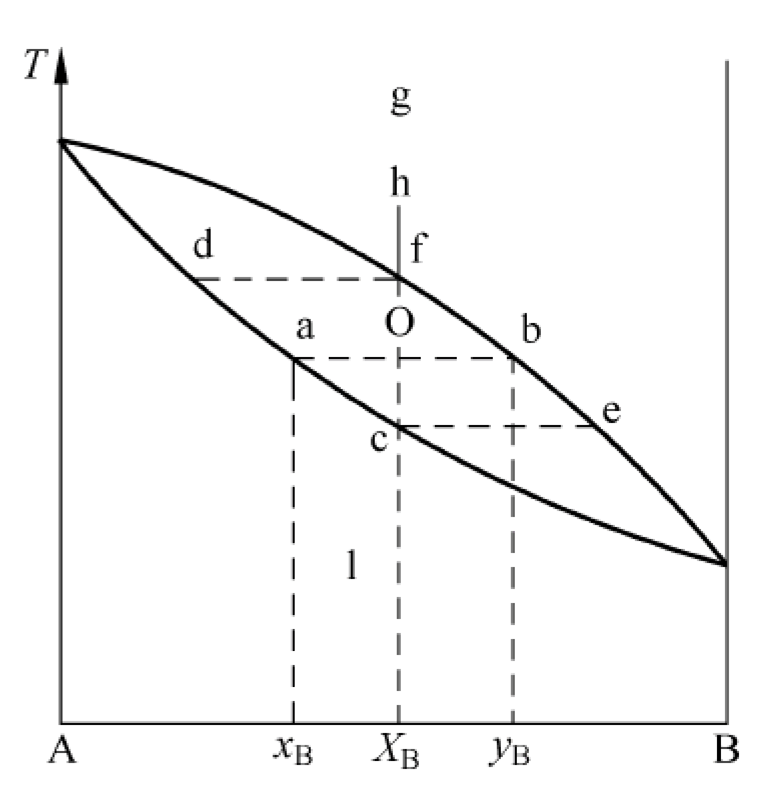


图 6-10　杠杆规则的说明

由相图可知，$(X_B - x_B)$和$(y_B - X_B)$在数值上分别等于线段$\overline{Oa}$和$\overline{Ob}$的长度，所以式(6-21)可写成

$$n(l) \cdot \overline{Oa} = n(g) \cdot \overline{Ob}$$

或

$$\frac{n(l)}{n(g)} = \frac{\overline{Ob}}{\overline{Oa}} \tag{6-22}$$

若把物系点 O 视为支点，$\overline{Oa}$和$\overline{Ob}$视为力臂，则式(6-22)相应于力学中的杠杆原理。所以式(6-21)又称做杠杆规则。

杠杆规则描述系统中液相量和气相量之间的关系，表明二者的相对大小。若以$\overline{Ob}$代表液相的量，则$\overline{Oa}$就相当于气相的量。所以只要知道了系统中物质的总量，就可由杠杆规则求出气、液两相的量各为多少。

由于物质守恒是普遍规则，所以杠杆规则适用于相图中的任意两相区。严格讲，只要系统分为两相，不管两相是否平衡共存，式(6-21)总是成立的。如果浓度标度用质量分数，则杠杆规则应写作

$$\frac{m(l)}{m(g)} = \frac{\overline{Ob}}{\overline{Oa}} \tag{6-23}$$

其中 $m(l)$和 $m(g)$分别代表液相和气相的质量。

下面，我们讨论如何用 T-x 图确定系统的相态和分析过程的相变。如图 6-10，设有组成为 X_B 的系统沿竖直方向达 h 点。此变化为等压加热(升温)过程。当处于 X_B 时，为溶液一相，随加热温度逐渐升高。当达 c 时(溶液的沸点)，开始出现第一个气泡，其组成由 e 点读出，生成气相，进入两相区。随 T 的不断升高，液相组成沿 cd 变化，气相组成沿 ef 变化，且液相量逐渐减少，气相量逐渐增多。当物系点达 f 点时，最后一滴液体消失，全部汽化完毕。进入气相区，气相组成为 X_B。然后气体混合物升温至 h。此相变过程中与单组分的区别在于，在两相区，由于 $f^* = 2-2+1=1$，所以在溶液汽化过程中温度不断变化。汽化过程由 c 点的温度(溶液沸点)开始，至 f 点的温度结束。

*6.5.4　分馏原理

由图 6-10 知，当气、液共存时，气相中易挥发组分 B 的含量总大于它在液相中的含量，所以将溶液部分汽化，并将汽化过程中生成的蒸气在另外一个容器中随时冷凝成液体，这样便得到两种组成不同的溶液。这种简单分离过程称为蒸馏。设将组成为 X_B 的溶液进行蒸馏，当达 c 点时开始沸腾，第一个气泡 e 点的组成即是第一滴馏出物的组成，设为 y_1。当升温至 O 点时蒸馏过程结束，最后一滴馏出物在 b 点，设组成为 y_2。剩余物在 a 点，设组成为 x_2。通常将第一滴馏出物与最后一滴馏出物的组成取算术平均值 $\bar{y} = \frac{1}{2}(y_1 + y_2)$作为整个馏出物的组成。通过蒸馏，将原来组成为 X_B 的一种溶液分离成组成分别为 x_2 和 $\bar{y}$ 的两种溶液，由于服从质量守恒，所以可对它们使用杠杆规则。

由图 6-10 不难看出，简单蒸馏过程只是粗略的分离，虽然馏出物中 B 的含量较剩余物中有所提高，但分离效果不好。在生产上，往往需要分离后重新得到纯 A 和纯 B，例如化工生产中的溶剂回收等。这就必须利用一种新的分离方法——精馏分离。下面简单介绍精馏分离的原理，关于这方面详细内容的讨论属于化工学科的范畴。

如图 6-11,将组成为 X_B 的溶液加热至 O 点,温度为 T_3,此时对应的气、液组成分别为 y_3 和 x_3。若设法将该气相取出,使其温度降低至 T_2,此气体便部分冷凝,得组成为 y_2 的气相。再将组成为 y_2 的气相降温至 T_1,使其部分冷凝。如此操作,反复多次使气相部分冷凝,气相中 B 的含量越来越高,最后便可得到纯 B。与此同时,将组成为 x_3 的液相取出,使之升温至 T_4 进行部分汽化,此时液相组成为 x_4。然后再将 x_4 液体升温至 T_5,部分汽化,得液体 x_5。照此办理,将液相反复多次部分汽化,液体中含 A 越来越高,最终可得到纯 A。总之,人们可利用气、液两相的组成不同,分别将气相和液相进行反复多次的部分冷凝和部分汽化。使气相组成沿气相线向 $T^*_{b,B}$的方向变化,最后得到纯 B;使液相组成沿液相线向 $T^*_{b,A}$的方向变化,最后得到纯 A。

精馏分离可以将 A 和 B 完全分离。如果将上述的每一步部分冷凝和部分汽化各在一个单独的容器中进行,不仅程序烦琐、操作困难,同时还带来以下两个问题:①能量损失。汽化过程需要人们提供大量的热,而液化过程放出大量的热又白白扔掉。结果浪费了大量的能源;②依次将气相部分冷凝,气相必越来越少,最终得到的纯 B 微乎其微。同样得到的纯 A 也数量极少,因此,若这样实现精馏过程的话,将是毫无生产价值的。为了解决这一问题,精馏过程是在一个叫做精馏塔的设备中进行的。图 6-12 是精馏塔的示意图。塔体内部装有许多块带孔的塔板。塔的底部,称为塔釜,装有加热器。塔釜中液体被加热沸腾所产生的气体穿过塔板上升时与温度较低的下流液体在塔板上相遇。二者进行充分接触,气体将热量传给液体。于是气体部分冷凝同时液体部分汽化。因为在每一块塔板上同时进行气体部分冷凝和液体部分汽化,气、液两相间同时进行能量互补及物质互补,于是从塔顶冒出的气体是经历过反复多次部分冷凝后的气体,即易挥发组分 B,而塔釜的液体则是经历过反复多次部分汽化后留下来的纯 A。

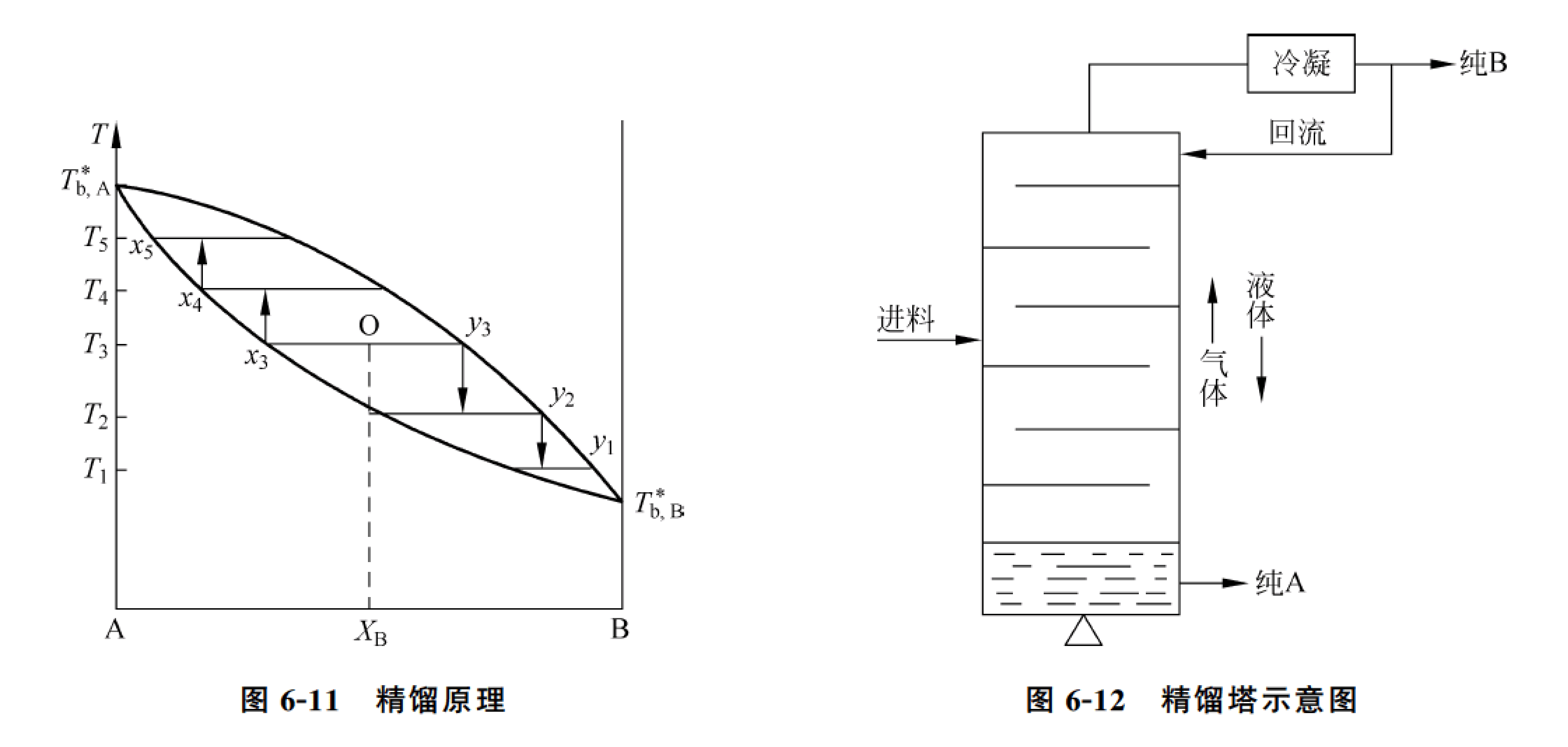


图 6-11　精馏原理　　　　图 6-12　精馏塔示意图

6.6　二组分非理想溶液的气-液相图

本节讨论完全互溶的非理想溶液,即 A 与 B 在全部浓度范围内互溶但形成非理想溶液。根据相图形状,这种相图可分为两类:一类是非理想溶液对于理想溶液的偏差不大;

另一类是偏差很大。下面分别加以讨论。

6.6.1　偏差不大

由 6.5.1 节得知,在 p-x 图上,理想溶液的蒸气压曲线是连接 p_A^* 和 p_B^* 的直线,即总蒸气压 p 在 p_A^* 与 p_B^* 之间。非理想溶液具有正偏差或负偏差,但若保持总蒸气压在两个纯组分蒸气压 p_A^* 和 p_B^* 之间,则称偏差不大。图 6-13 和图 6-14 是这类系统的气-液相图,其中 p-x 图中的虚线是理想溶液的蒸气压线。这类系统的 T-x 图与理想溶液的相图在形状上相仿。

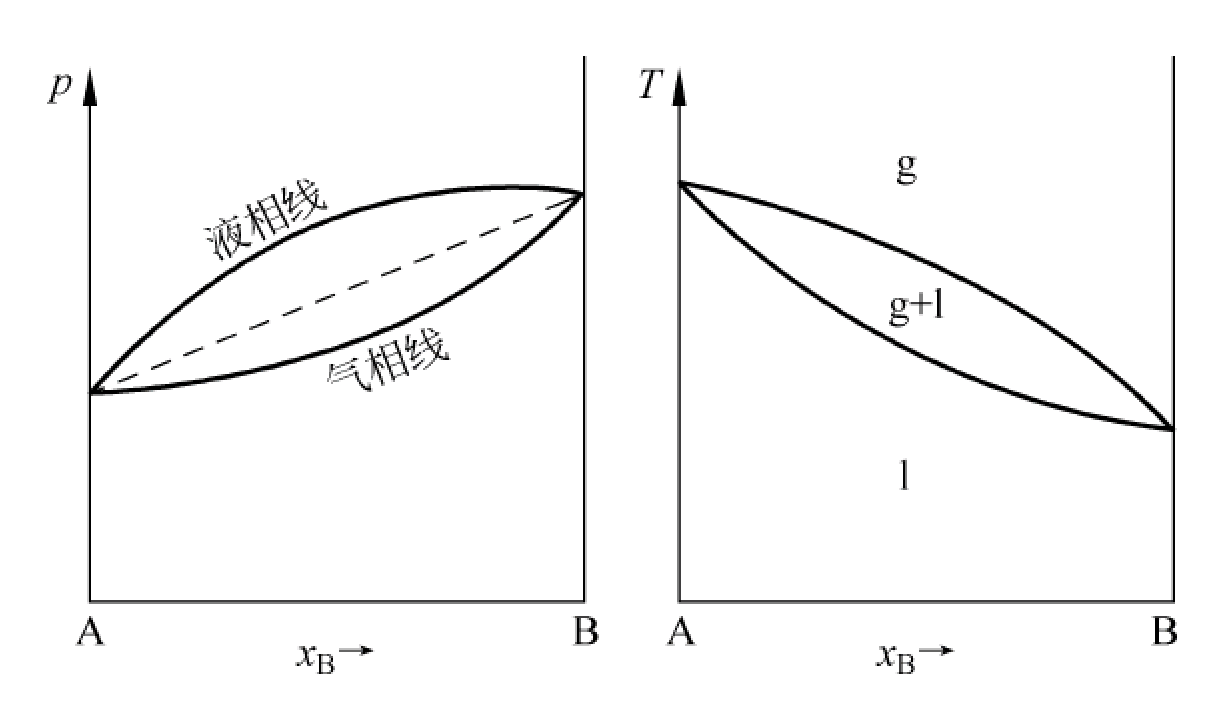


图 6-13　正偏差不大的 p-x 图和 T-x 图

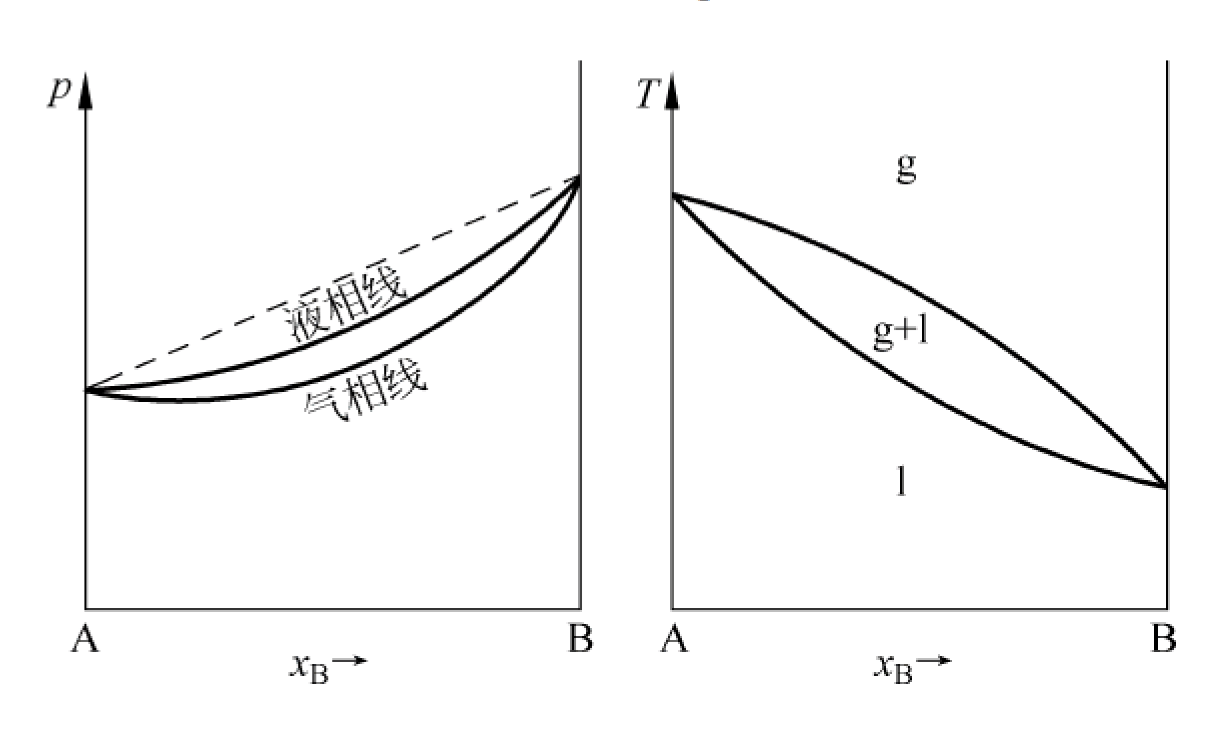


图 6-14　负偏差不大的 p-x 图和 T-x 图

6.6.2　偏差很大

若偏差很大,溶液的蒸气压便不再介于 p_A^* 和 p_B^* 之间。正偏差很大,以致在 p-x 图上出现极大点,其相图如图 6-15;负偏差很大,以致在 p-x 图上出现极小点,其相图如图 6-16。p-x 图中的虚线为理想情况。

当 p 有极大值时,在 T-x 图上出现极小点 O,称为最低恒沸点;当 p 有极小值时,T-x 图上出现极大点 O′,称为最高恒沸点。具有恒沸点组成的溶液叫做恒沸物。在一定压力下恒沸物的组成为定值。恒沸物具有以下两个特点:①恒沸物上方蒸汽的组成与液相组成相同;②虽然气、液相的组成相同,但恒沸物不是化合物而是混合物。实践证明,恒沸物的组成随压力的不同而变化,甚至可能消失,例如表 6-1 列出了不同压力下水-乙醇系统的恒沸点及恒沸物组成,因此,在一般压力下,恒沸物的组成不同于 p-x 图上极值点处的组成,即在图 6-15 和图 6-16 中:

$$x_1 \neq x_2, \quad x_3 \neq x_4$$

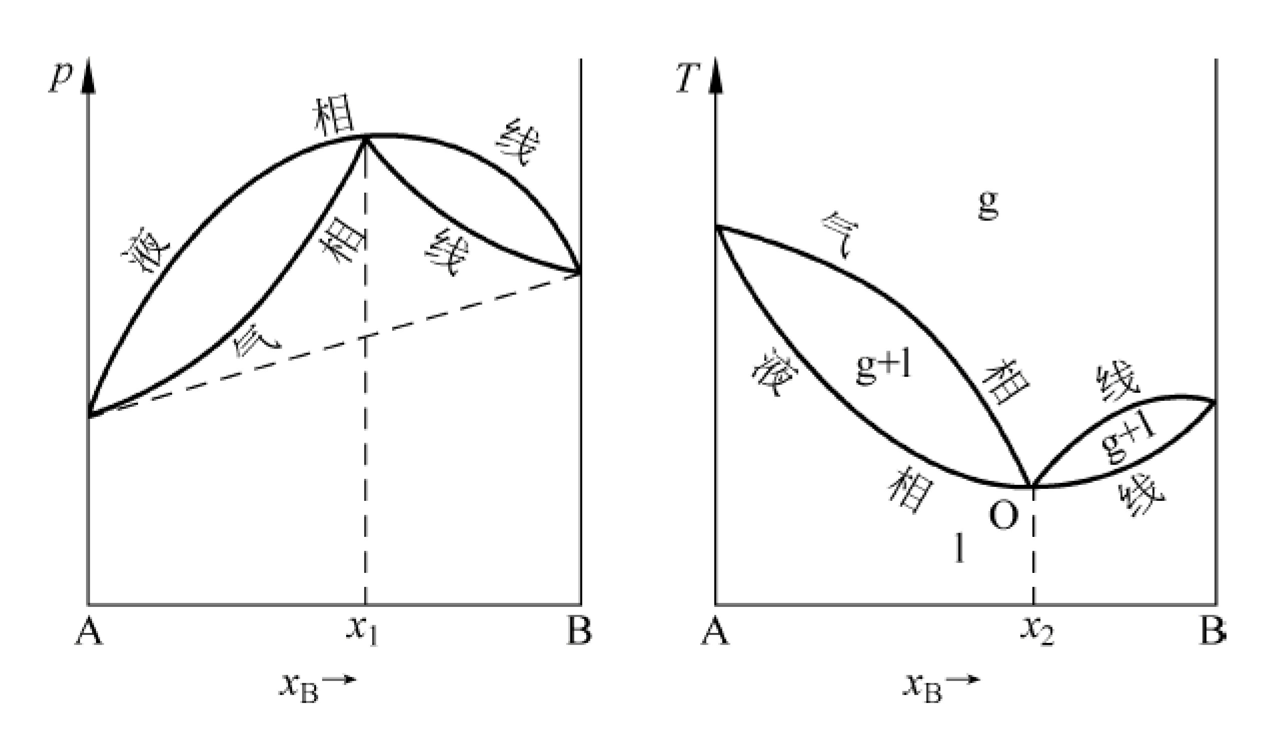


图 6-15　正偏差很大的 p-x 图和 T-x 图

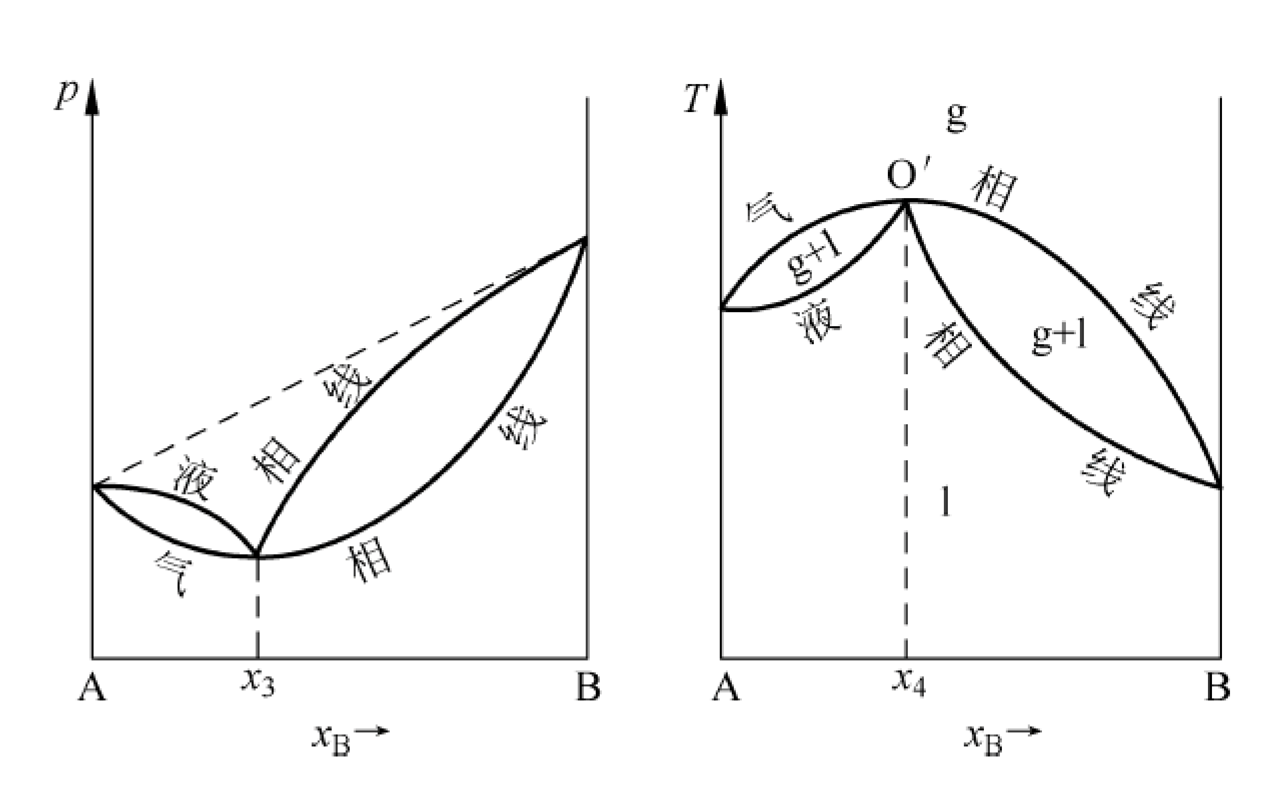


图 6-16　负偏差很大的 p-x 图和 T-x 图

表 6-1　压力对 H_2O-C_2H_5OH 系统恒沸点的影响

$p\times10^{-5}$/Pa	0.09333	0.1729	0.5394	1.013	1.935
恒沸点 T/K		312.4	336	351.3	368.6
恒沸物组成 $w(C_2H_5OH)$/%	100	98.87	96.25	95.57	95.25

这一类相图可视为是由纯 A 和恒沸物以及纯 B 和恒沸物两张偏差不大的相图所组成的。由于恒沸物的气、液相组成相同,所以不可用精馏方法将恒沸物分离。例如水-乙醇系统在 101325Pa 下有最低恒沸点 351.3K,恒沸物含乙醇 95.57%。若将含乙醇 50%的溶液进行精馏分离,结果于塔釜得到纯水而于塔顶得到恒沸物。

6.7　部分互溶双液系的液-液相图

有些非理想溶液,在温度降低时会出现部分互溶现象。即一种液体在另一种液体中只有有限的溶解度,例如水-异丁醇系统在 406K 以下形成溶液时就不能以任意比例互溶。在 293.15K,101325Pa 下,往水(A)中加入少量异丁醇(B)形成均相溶液。当溶液中含醇量(质量分数)w_B=8.5%后,继续加入醇就不再溶解,而 w_B=8.5%的溶液上方出现一个新的液层,经实验测定此液层 w_B=83.6%。这样一对平衡共存的溶液称共轭溶液。共轭溶液实际

上是两个饱和溶液，下层是异丁醇在水中的饱和溶液，上层是水在异丁醇中的饱和溶液，因此下层中醇的质量分数(8.5%)为醇在水中的溶解度，上层中水的质量分数(16.4%)为水在醇中的溶解度。图 6-17 就是 293.15K，101325Pa 下水-异丁醇系统的一对共轭溶液。根据相律，此时 $f^*=2-2+0=0$，可见，在一定的 T 和 p 下，共轭溶液的浓度是不可变的，而与两层溶液的数量(整个系统的总组成)无关。

当温度改变时，共轭溶液中的“两个溶解度”均会发生变化。如果以物系总组成 $w_B=37\%$ 的一对共轭溶液为例进行升温实验，测得结果列于表 6-2。可以看出，总的趋势是“两个溶解度”均随温度升高而增大，即两相的浓度逐渐接近。当 T 升至 406K 时，两相浓度相等，界面消失，两层溶液合并为一个溶液。若将以上实验数据在坐标图上表示出来，纵坐标为温度，横坐标为溶液组成。依次分别将上层溶液与下层溶液各相点连接起来，便得到图 6-18 中的曲线 DCE。此图即为水-异丁醇物系的液-液相图。由于 DC 是 B 在 A 中的溶解度曲线，EC 是 A 在 B 中的溶解度曲线，所以部分互溶双液系的液-液相图也称溶解度图。其中 C 点叫最高临界溶解点，其对应的温度称最高临界溶解温度，意思是在此温度以上，二组分完全互溶，在此温度以下为部分互溶。

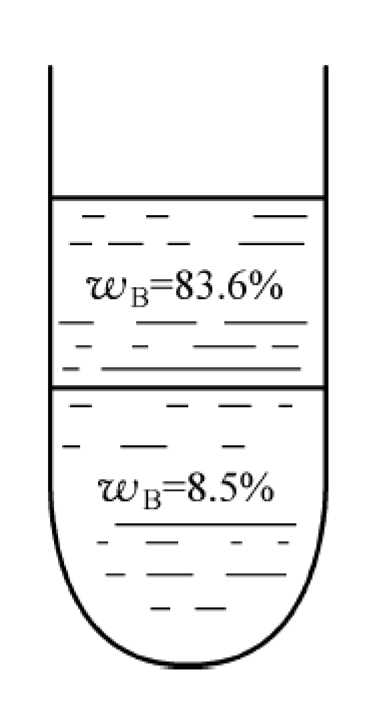


图 6-17　293.15K，101325Pa 时，水-异丁醇的共轭溶液

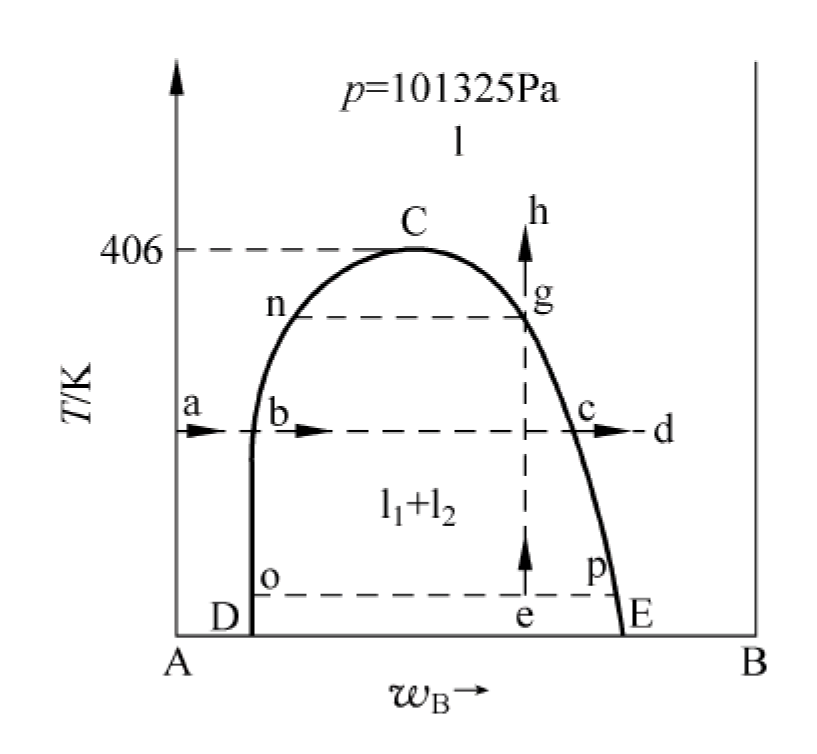


图 6-18　水(A)-异丁醇(B)的液-液相图

表 6-2　101325Pa 下，水(A)-异丁醇(B)共轭溶液的组成与温度的关系

T/K	293.15	333.15	373.15	393.15	406
w_B(下层)/%	8.5	6.6	9.3	14.0	37
w_B(上层)/%	83.6	77.2	70.2	61.5	37

这类相图的特点是形状如同一个“帽子”，帽形区以外(即图 6-18 中曲线 DCE 以外)为单相区，帽形区以内为两层溶液共存。当物系点落在两相区时，通过物系点画水平直线与两侧溶解度曲线的交点即为两相共轭溶液的相点。共轭溶液中两层液相的数量服从杠杆规则。

下面利用图 6-18 分析系统的状态和状态变化。若某物系点由 a 沿水平方向移至 d，则过程 a→b 是等温等压下连续往系统中加入异丁醇的过程。当处于 a 点时，系统为纯水。开始时，醇溶入水中形成溶液。溶液的 w_B 逐渐增大，当达 b 点时变为饱和溶液。继续加入醇，溶液开始分层，变为两相，此时 $f^*=2-2+0=0$。在两相区内，物系点右移，但两个共轭

溶液的质量分数总保持在 b 和 c 不变,而两相的相对数量不断变化,即组成为 b 的溶液渐少,组成为 c 的溶液渐多,直至 c 点,b 相消失,变为一相,此时 $f^{*}=1$。随继续加入醇,溶液变为水的不饱和溶液,w_B 不断增大,直至 d 点。

若某物系由 e 沿竖直线达 h,此过程为等压升温过程。处于 e 点时,系统组成为 o(l_1)和 p(l_2)的一对共轭溶液,其相对数量分别相当于线段 ep 和 eo。随温度升高,溶液 l_1 浓度沿 on 变化,l_2 浓度沿 pg 变化。同时 l_2 的数量渐多而 l_1 渐少。至 g 点时 l_1 完全消失,系统变为一相。然后该溶液温度升至 h。如果由 h 继续升温,则将依如图 6-16 的气-液相图发生变化。

另外,有的部分互溶的双液系具有最低临界溶解温度,这类系统的液-液相图,如图 6-19 所示,当温度低于 T_c 时完全互溶,高于 T_c 时出现部分互溶现象;有的同时具有最高和最低两个临界溶解温度,相图如图 6-20,在 $T_{c,1}$ 和 $T_{c,2}$ 之间为部分互溶;还有的没有临界溶解温度,如图 6-21,温度高到液体的沸点,低到凝固点,两个液体一直表现为部分互溶。这三种部分互溶情况一般少见,本书不重点讨论。

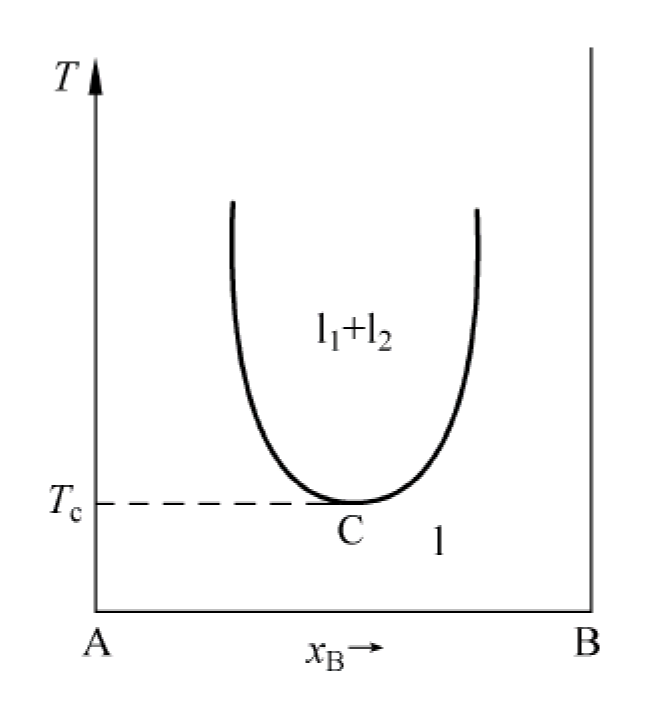


图 6-19　具有最低临界溶解温度的液-液相图示意

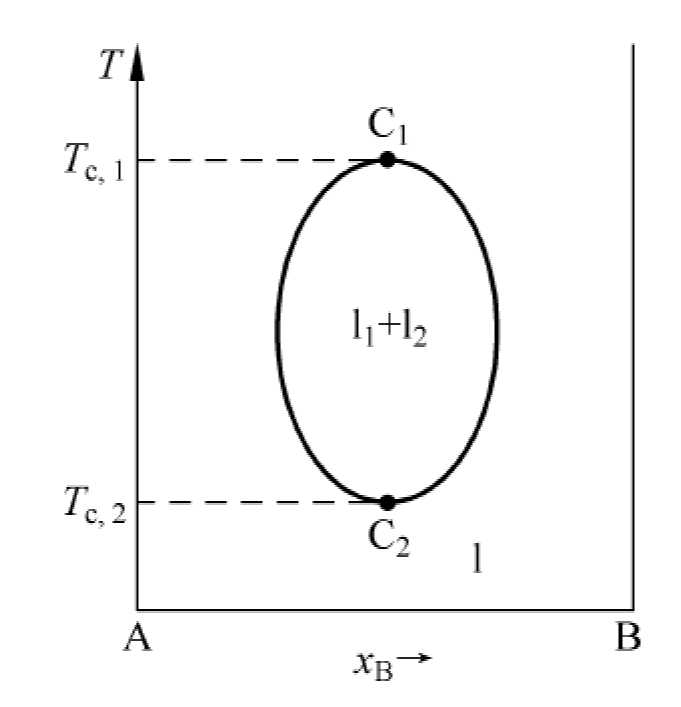


图 6-20　具有两个临界溶解温度的双液系相图示意

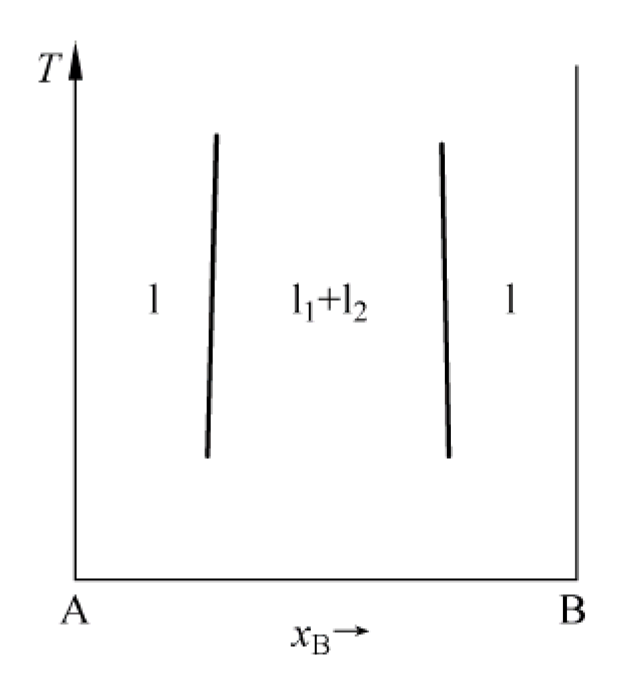


图 6-21　没有临界溶解温度的双液系相图示意

部分互溶双液系是一类常遇到的系统,表 6-3 列出了在 101325Pa 下常见的部分互溶双液系的临界溶解温度及相应的组成。

表 6-3　临界溶解温度和组成表

A-B 系统	临界溶解温度/K	$w_B \times 100$
水-异丁醇	406	37
苯胺-己烷	332.8	52
甲醇-环己烷	322.3	29
水-酚	339.1	66
甲醇-二硫化碳	313.7	20
水-苯胺	440.2	15

*6.8　完全不互溶的双液系统

当两种液体之间相互溶解度非常小以致可以忽略不计时，称为完全不互溶双液系。如图 6-22，密闭的环形容器中装有完全不互溶的液体 A 和 B。液体上方的空间中是与之平衡共存的 A(g)和 B(g)。由于两种液体分别以纯态存在，每一种液体汽化不受另一种液体的影响，因而气相中 A 和 B 的分压分别为纯液体的蒸气压 p_A^* 和 p_B^*，系统总蒸气压 p 为

$$p = p_A^* + p_B^* \tag{6-24a}$$

可见在指定温度下，完全不互溶双液系的蒸气压比任何一个组分的蒸气压都高，而且 p 与两个液体的多少(即整个系统的组成)无关。因此它的 p-x 图是一条水平直线，如图 6-23 所示。

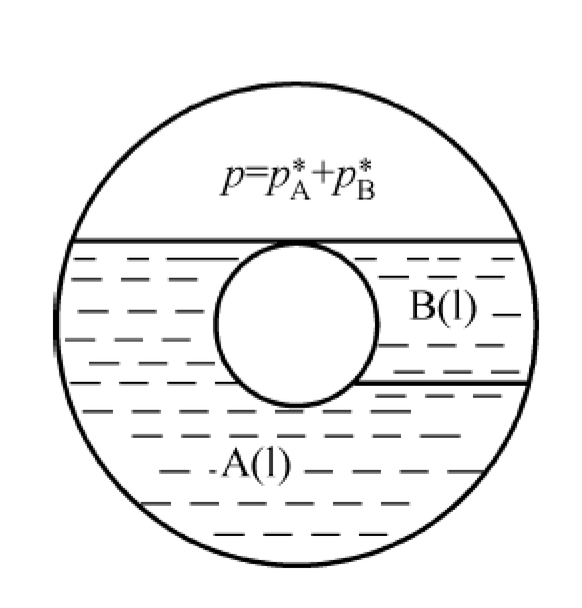


图 6-22　完全不互溶双液系的蒸气压

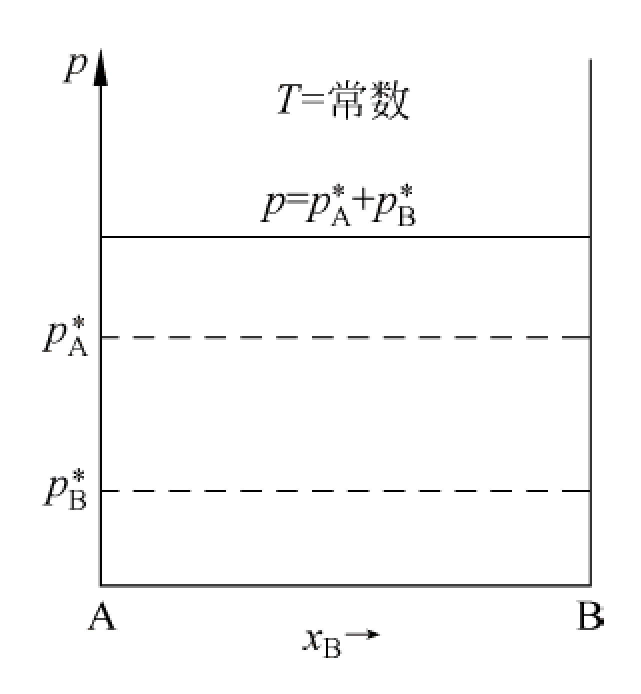


图 6-23　完全不互溶双液系的 p-x 图

当系统的蒸气压等于外压(通常为 101325Pa)时，系统便沸腾。由于不互溶双液系的总蒸气压大于任何一个纯组分的蒸气压，所以系统的沸点必低于任何一个纯组分的沸点

$$\begin{cases} T_b < T_{b,A}^* \\ T_b < T_{b,B}^* \end{cases} \tag{6-24b}$$

由于蒸气压 p 与整个物系组成无关，所以其沸点 T_b 也与系统的总组成无关。图 6-24 是不互溶双液系的沸点-组成图。此图仅标明了系统的沸点，而且横轴也只代表系统的总组成，图中不能提供沸腾时所产生气相的任何信息，因此图 6-24 并不是这类系统的气-液平衡相图。

许多有机物有沸点较高的特点，有的甚至在温度还未到达沸点之前便自发分解。这就给这些物质的提纯带来困难，因为它们不易甚至不能用通常的蒸馏方法提纯以除去非挥发杂质。但许多有机物液体，如氯苯、二硫化碳、油等与水构成完全不互溶双液系，这些系统的沸点将在 373.2K(水的沸点)以下。在工业上常用这一特点来蒸馏一些高沸点液体，称为水蒸气蒸馏。水蒸气蒸馏曾在生产部门广泛应用。图 6-25 是水蒸气蒸馏的示意图。在常压下，将待蒸馏的高沸点液体装入容器。使水蒸气(其温度在 373.2K 以上)以鼓泡方式连续与该液体混合。蒸气将液体加热而其本身部分冷凝。待系统温度升到沸点时，便大量汽化，且温度不再升高。例如水蒸气通入溴苯时，加热到约 368K，系统即开始沸腾。由于纯溴苯的沸点为 429.2K，因而水蒸气蒸馏大大降低了蒸馏温度。水与溴苯同时馏出，由于二者互不相溶，所以将馏出物冷凝后二者便自然分开。

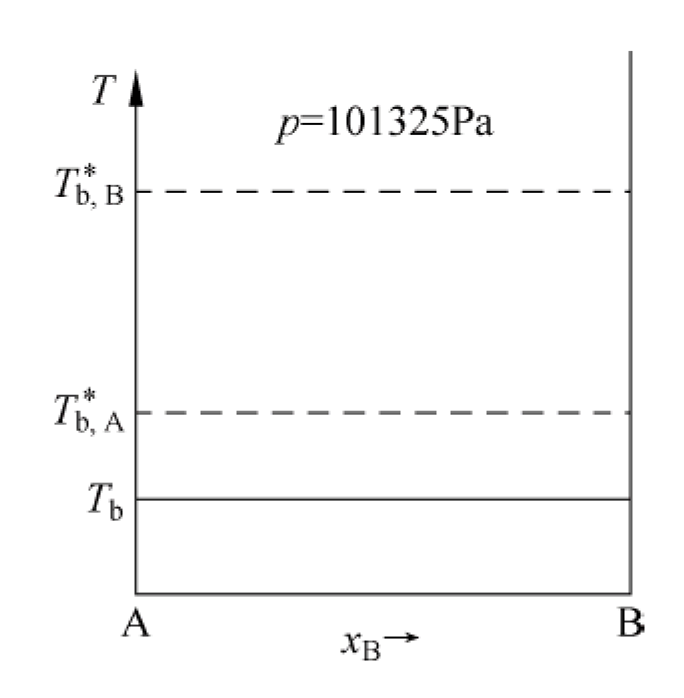


图 6-24　完全不互溶双液系的 T-x 图

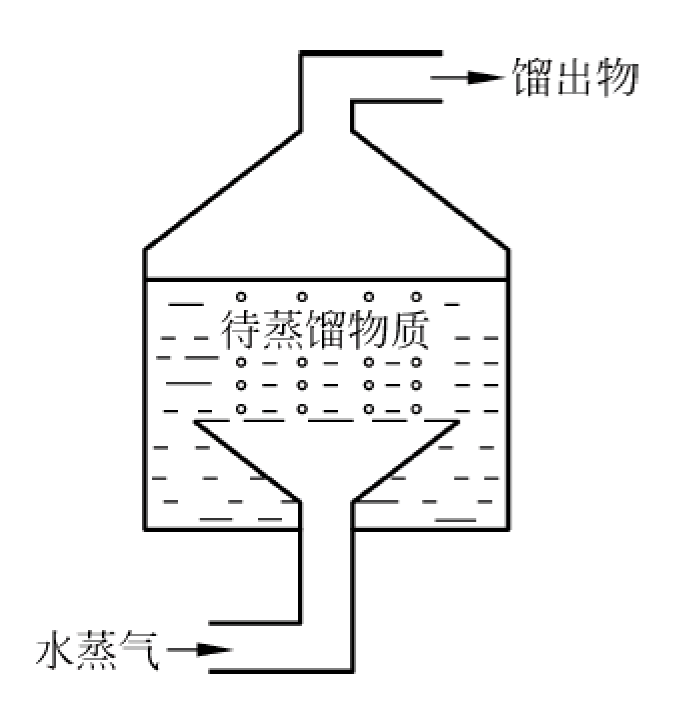


图 6-25　水蒸气蒸馏示意

设馏出物中含 A 和 B 的物质的量分别为 n_A，n_B，馏出物压力为 p，则

$$\frac{n_A}{n_B}=\frac{\dfrac{n_A}{n_A+n_B}\cdot p}{\dfrac{n_B}{n_A+n_B}\cdot p}=\frac{py_A}{py_B}$$

py_A 和 py_B 分别为气相中 A 和 B 的分压，显然

$$py_A=p_A^*，\quad py_B=p_B^*$$

所以前式为

$$\frac{n_A}{n_B}=\frac{p_A^*}{p_B^*} \tag{6-25}$$

此式表明，馏出物中两个组分的物质的量之比等于它们纯态的蒸气压之比。此式用于水蒸气蒸馏过程的定量计算。

例 6-4　将硝基苯进行水蒸气蒸馏。常压下蒸馏温度为 372.2K。若该温度时水的蒸气压 $p_A^*=97725\text{Pa}$，硝基苯的摩尔质量 $M_B=123\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，试计算馏出物中硝基苯的质量分数 w_B。

解：$p_B^*=p-p_A^*=(101325-97725)\text{Pa}=3600\text{Pa}$，据式(6-25)

$$\frac{n_A}{n_B}=\frac{p_A^*}{p_B^*}$$

$$\frac{m_A/M_A}{m_B/M_B}=\frac{p_A^*}{p_B^*}$$

质量比

$$\frac{m_A}{m_B}=\frac{p_A^*M_A}{p_B^*M_B}=\frac{97725\times18\times10^{-3}}{3600\times123\times10^{-3}}=\frac{3.973}{1}$$

因此

$$w_B=\frac{1}{1+3.973}=0.201=20.1\%$$

例 6-5　某有机物液体进行水蒸气蒸馏时，在 101325Pa 下于 363.2K 沸腾。馏出物中水的质量分数 $w_A=24\%$。此温时水的饱和蒸气压是 70128Pa，此有机物的相对分子质量等于多少？

解：有机物 B 的蒸气压 $p_B^* = (101325 - 70128)\,\text{Pa} = 31197\text{Pa}$。若取 100kg 馏出物，则 $m_A = 24\text{kg}, m_B = 76\text{kg}$，据式(6-25)

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

$$\frac{m_A/M_A}{m_B/M_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

所以 B 的摩尔质量为

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{p_A^* m_B M_A}{p_B^* m_A} \\ &= \frac{70128 \times 76 \times 18 \times 10^{-3}}{31197 \times 24}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 128.1 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因此 B 的相对分子质量为 128。

随着真空技术的发展，如今多采用减压蒸馏的方法提纯有机物，但由于水蒸气蒸馏的设备简单操作方便，有些生产部门仍在使用。

6.9　二组分系统的固-液相图

将液相物系的温度降低，会有固体析出，例如金属冶炼过程中炉内状态的变化，以及盐类结晶提纯过程中的状态变化等，都可以在固-液相图上表现出来。本节所讨论的液相均为完全互溶的情况。下面分别介绍几张典型的固-液相图。

6.9.1　具有简单低共熔混合物的相图

这类系统中出现的固相只有纯 A(s)和纯 B(s)，即液相完全互溶而固相完全不互溶。这类相图一般有两种绘制方法：对合金系统一般用热分析方法，对水-盐系统一般用溶解度方法。

1. 热分析法及合金相图

热分析实验是将已知组成的金属样品加热至全部熔融，然后将熔融物(均相溶液，也称熔液)在恒温环境中逐渐冷却，记录冷却过程中系统温度随时间的变化。当有新相(固体)形成时，由于放出相变潜热而使温度随时间的变化率发生突变。将热分析实验情况用温度-时间图表示出来得到一条连续的 T-t 曲线，称步冷曲线。步冷曲线上的转折点即是新相生成或旧相消失的相变点。

下面以 Bi-Cd 系统为例介绍如何由热分析实验画出相图。在常压下分别将含 Cd 质量分数为 0，20%，40%，70%和 100%的五种样品加热至熔融状态，使其在空气中自行冷却，分别测得如图 6-26(a)的步冷曲线。其中①和⑤分别为纯 Bi 和纯 Cd，熔融状态是单组分均相，$f^* = 1 - 1 + 1 = 1$，随样品放热温度均匀降低。当温度降至纯 Bi 的熔点(546K)和纯 Cd 的熔点(596K)时分别析出固体 Bi 和 Cd，$\phi = 2$，此时 $f^* = 1 - 2 + 1 = 0$，所以温度不变，在步冷曲线上出现平台。直至液相完全消失，$f^* = 1$，然后固体便均匀降温。样品②在熔融态时

为 Cd 在 Bi 中的熔液,其凝固点较纯 Bi 降低。当纯 Bi 固体开始析出时,由于潜热补偿了部分放出的热量,使得降温速率变慢。与纯 Bi 组分不同的是,此时虽为熔液与固体 Bi 两相共存,但 $f^*=2-2+1=1$,自由度不为零,因而在 Bi 固体析出过程中系统温度仍不断降低。当温度降至 413K 时,系统中开始析出新的固相,即纯 Cd 固体。此时系统中为熔液、Bi 固体和 Cd 固体三相共存。由于 $f^*=2-3+1=0$,继续冷却,两种固体不断析出,但温度(413K)和熔液组成(含 Cd40%)保持不变,步冷曲线出现平台。直至熔液消失,变为两个固相共存,$f^*=1$,温度逐渐下降。样品④与②相类似,所不同的是,④在熔液状态时为 Bi 在 Cd 中的熔液,据凝固点降低原理,它的凝固点低于纯 Cd 的凝固点且析出 Cd 固体。其步冷曲线也在 413K 时出现平台。样品③凝固点为 413K,同时析出 Bi 和 Cd 两种固体,温度不变,直至液相消失。在 Bi 和 Cd 析出过程中由于 $f^*=0$,所以不仅温度不变,而且熔液的组成(w(Cd)=40%)也必保持不变,所以固体 Bi 和 Cd 是依照 6∶4 的质量比同时析出的。

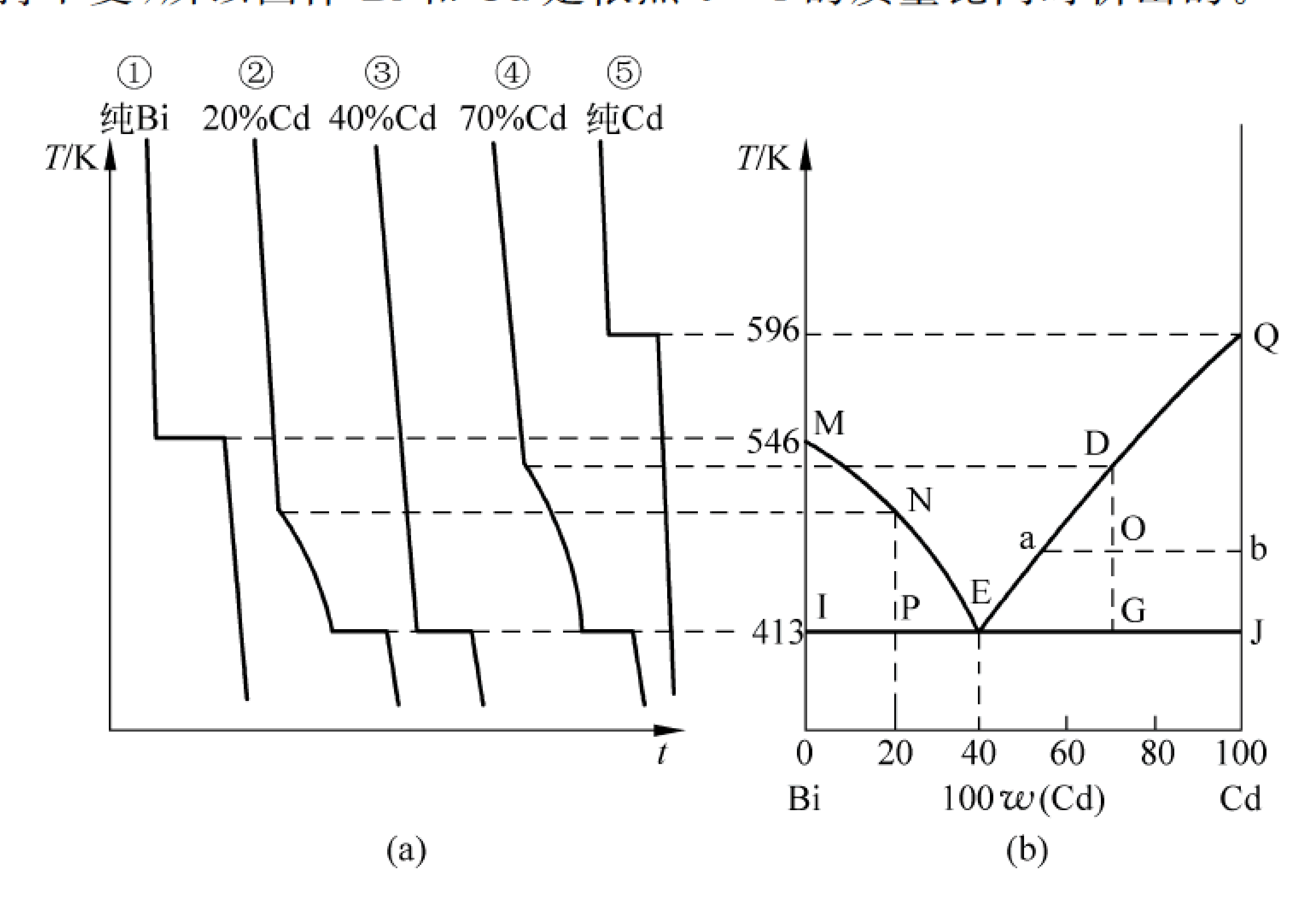


图 6-26　Bi-Cd 系统的步冷曲线(a)和固-液相图(b)

进一步的实验表明,对于含 Cd 量在 40%以下的样品,含 Cd 量越大则熔液的凝固点越低。对于含 Cd 量在 40%以上的样品,含 Cd 量越小(即含 Bi 量越大)则熔液的凝固点越低。这是熔液的凝固点降低规律,已在第 5 章中讨论过。

将步冷曲线上的相变点全部在 T-x 坐标上表示出来,表示方法如图 6-26 所示。然后分别连接 M,N,E 及 Q,D,E。连接 P,E,G 得一条水平线,向两侧延长交纵轴于 I 和 J。此图即为 Bi-Cd 系统的 T-x 图。曲线 MNEDQ 为凝固点曲线。

图 6-26(b)中,凝固点曲线以上为熔液单相区,此区内 $f^*=2-1+1=2$,有温度和组成两个自由度。三角区 MIE 和 QJE 分别为熔液-固体 Bi 及熔液-固体 Cd 两相共存区,$f^*=2-2+1=1$,温度和熔液组成二者中只有一个独立变量。例如,若指定与纯固体 Cd 平衡共存的熔液之浓度为 $w(\mathrm{Cd})=70\%$,则系统的温度只能是 D 点所对应的温度。当物系点为 O 时,则 a 和 b 分别为熔液相和固相的相点,若以 $m(\mathrm{l})$ 和 $m(\mathrm{s})$ 分别代表液、固两相的质量,则 $m(\mathrm{l})\overline{\mathrm{Oa}}=m(\mathrm{s})\overline{\mathrm{Ob}}$。图中最下面的矩形区代表固体 Bi 和固体 Cd 共存。水平线 IJ 称做三相线,代表 Bi(s),Cd(s)和以 E 为相点的熔液 l(E)三相平衡共存,$f^*=0$,所以当物系点落在三相线上时温度及熔液浓度均不可变。

E 点是凝固点曲线的最低点，称低共熔点（或共晶点）。若将含 Cd40％的熔液（即样品③）冷却，其具有以下两个特点：①凝固点最低；②由于在凝固时 Bi(s) 和 Cd(s) 两种金属同时按比例析出，因而得到 Bi 和 Cd 的细微晶粒的混合物，称低共熔混合物。低共熔混合物中的两相混合得均匀，因而结构密致，性能均匀，有利于加工成各种金属工件。尽管低共熔混合物在工程上有重要用途，但从热力学角度看，它也是两相，与放在一起的两大块纯金属固体并无特殊之处。

2. 溶解度法及水-盐系统的相图

以 H_2O-$(NH_4)_2SO_4$ 为例介绍溶解度法绘制相图的过程，图 6-27 是这个系统的 T-x 图。首先将一个配好的稀溶液做降温实验，当降到稍低于水的冰点的某个温度时开始析出极少量冰晶，记录下此时之温度。然后继续冷却，系统温度逐渐降低（据 $f^*=2-2+1=1$），分别测定一系列温度下对应的溶液浓度，在图上得到一系列与冰平衡共存的溶液的相点。当温度降至 254.9K 时，溶液中含盐量为 39.8％。此后再继续冷却，结晶过程继续进行，但温度及溶液浓度保持不变。这表明此时系统处于三相线，为冰、盐和溶液（39.8％）三相共存。连接这一系列液相点，得水溶液的凝固点曲线 ME。另外再在较高温度下配制一个高浓度溶液做降温实验。当降温至某温度时开始有盐晶析出，表明溶液已成饱和。然后逐渐降温，测定一系列温度下饱和溶液的浓度（溶解度），得到一系列的液相点。当温度降至 254.9K 时，测得溶解度为 39.8％，说明 E 点是此时的液相点。此后温度不再降低。将一系列液相点连接起来，得溶解度曲线 NE。将三相线的三个相点连接起来得水平的三相线。此图中各相区的意义已在图中标出。

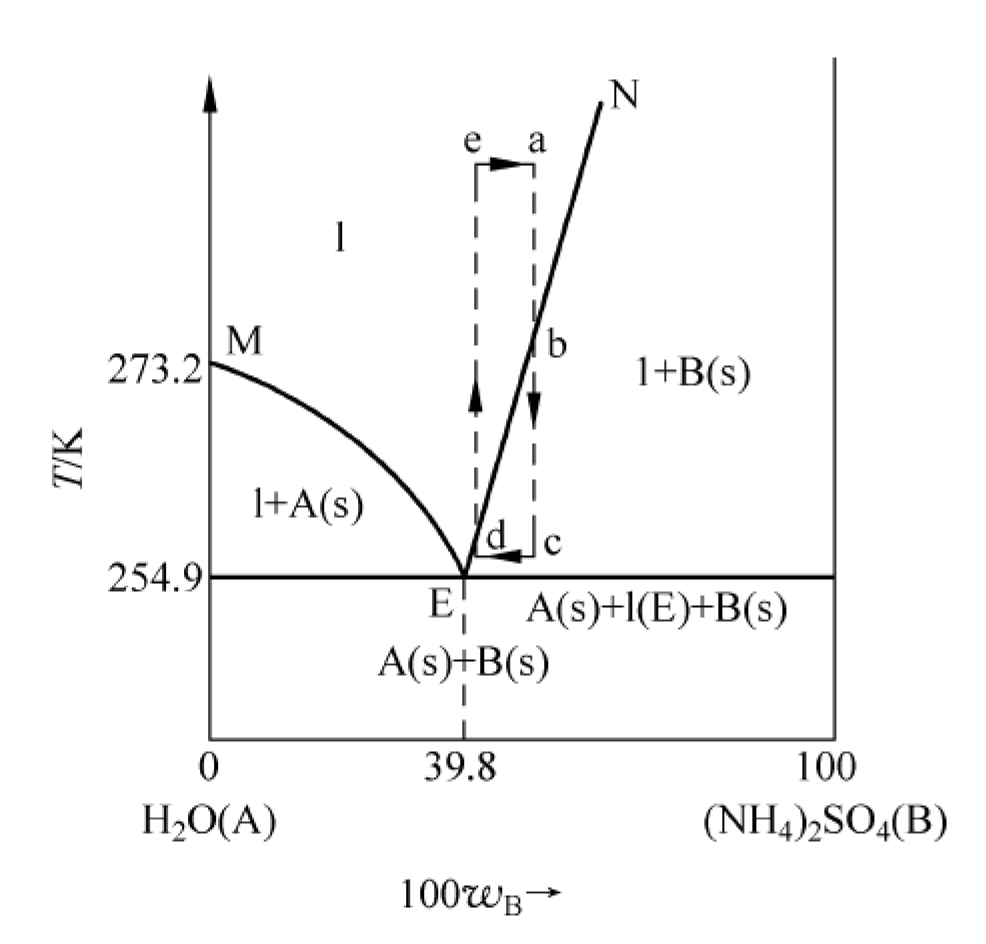


图 6-27　H_2O-$(NH_4)_2SO_4$ 系统

在一定压力下，系统的低共熔点在相图中的位置决定于两个组分本身。不可人为指定，只能由实验测定。表 6-4 列出了 101325Pa 下某些水-盐系统的低共熔点数据。

表 6-4　某些水-盐系统的低共熔点数据

盐(B)	温度/K	低共熔混合物组成 w_B/％	盐(B)	温度/K	低共熔混合物组成 w_B/％
NaCl	252.1	23.3	KI	253.2	52.3
NaBr	245.2	40.3	KNO_3	270.2	11.2
NaI	241.7	39.0	$MgSO_4$	269.3	16.5
Na_2SO_4	272.1	3.84	$CaCl_2$	218.2	29.9
KCl	262.5	19.7	$FeCl_3$	218.2	33.1
KBr	260.6	31.3	$(NH_4)_2SO_4$	254.9	39.8

水-盐系统的相图在工业上和实验室里有较广泛的应用。许多化工生产中，常用 $CaCl_2$ 水溶液作为冷源在换热器中将某些气体液化。为使 $CaCl_2$ 水溶液能在较低的温度时不致结

冰,应将溶液浓度配制在29.9%附近。因为相图中低共熔混合物的组成为29.9%,溶液浓度过大或过小都将使其更容易结冰。

在用结晶法从水溶液中提取盐或提纯盐时,水-盐相图往往有指导作用。例如,如果想从含$(NH_4)_2SO_4$为30%的水溶液中提取$(NH_4)_2SO_4$的晶体。图6-27告诉我们,单靠降温是得不到盐的晶体的,因为降温时首先析出的是冰而不是盐。若继续降温达到或低于低共熔点时,虽然会有$(NH_4)_2SO_4$晶体析出,但是它与微冰晶混在一起,是以低共熔混合物的形式出现的,因而得不到较大块的$(NH_4)_2SO_4$晶体。根据相图,可首先将30%的溶液蒸发浓缩,使浓度超过39.8%,然后再降温即可得到纯的$(NH_4)_2SO_4$晶体。

如果想采用重结晶法提纯粗的$(NH_4)_2SO_4$晶体。根据图6-27可设计出如下比较合理的方案:先把粗盐在较高温度下配制成溶液a,过滤除去不溶性杂质,然后降温。当物系点达b时,开始析出纯$(NH_4)_2SO_4$晶体。当物系点降到接近三相线的c点时,液相点为d。据杠杆规则,此时系统中$(NH_4)_2SO_4$晶体的含量将接近最大析出量。取出晶体,再将饱和溶液d重新升温至e,又变为不饱和溶液。加入粗的$(NH_4)_2SO_4$晶体,物系点又回到a。然后重复以上操作,如此循环,使物系点沿abcdea的路径循环多次,每次都是加入粗盐而得到较纯的晶体,起到了提纯精制的作用。在进行重结晶操作时,原始溶液应配成多大浓度?应降到什么温度?可以得到多少纯盐晶体?残液浓度多大?重升温后需加多少粗盐才可恢复到原始溶液的浓度?这些问题都是生产者需要知道的。有了相图之后,这些问题都有了准确的答案,可见水-盐相图是制定提纯盐类工艺条件的依据。

6.9.2　具有稳定化合物的相图

有些二组分系统,两个组分之间能以某种比例化合形成一种新的化合物。在相图中,化合物通常用符号C表示。如果形成的化合物在升温过程中能够稳定存在,直到其熔点都不分解,这种化合物称稳定化合物。显然,稳定化合物熔化后的熔液与化合物是同组成的。$CuCl\text{-}FeCl_3$系统就属于这类系统,它们生成稳定化合物$CuCl\cdot FeCl_3$。其相图可用热分析方法绘制,如图6-28所示。图中M是化合物的熔点,各区域的相态已填于图上。这张相图可视为由两张具有简单低共熔混合物的相图组合而成的,其中E_1是CuCl与$CuCl\cdot FeCl_3$的低共熔点,E_2是$FeCl_3$与$CuCl\cdot FeCl_3$的低共熔点。

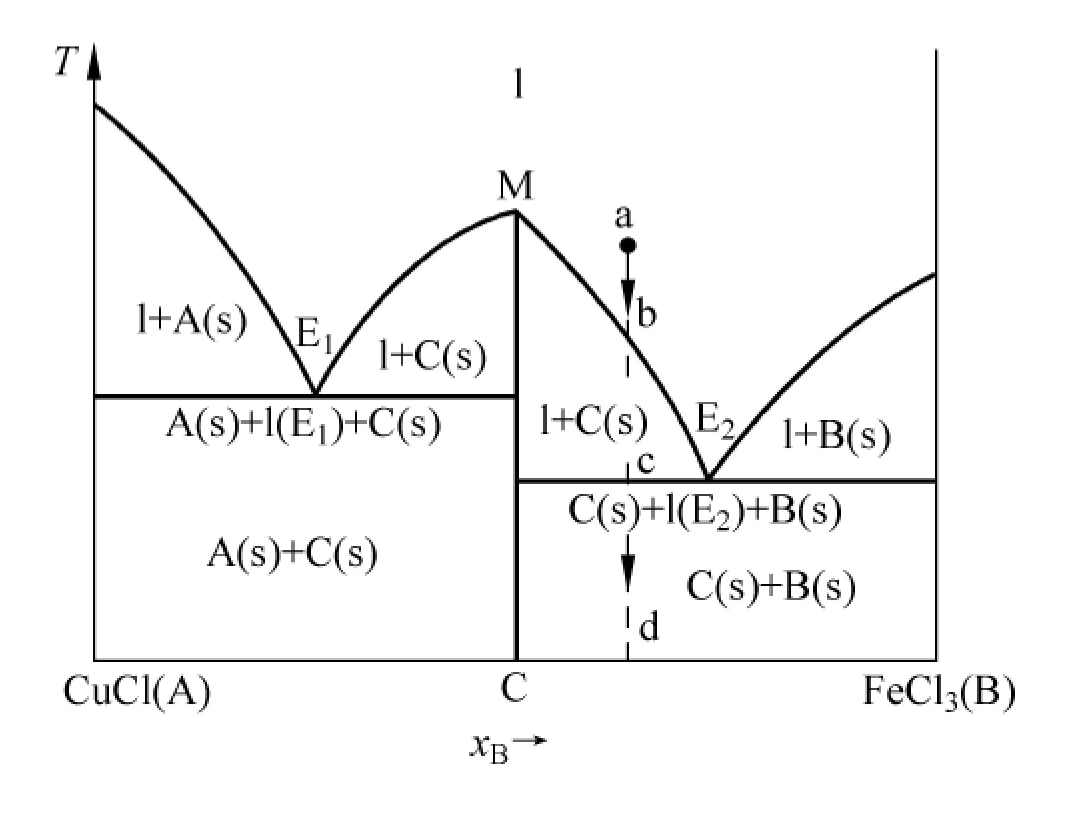


图6-28　$CuCl\text{-}FeCl_3$相图

这类系统相图的意义和使用与具有简单低共熔混合物的相图相同。例如,物系点由a沿虚线下移至d。起初,处于熔液单相区,随冷却逐渐降温。到达b点时开始有化合物固体析出,系统变为熔液-化合物固体两相共存。此时由于$f^*=2-2+1=1$,所以温度继续降低,化合物逐渐增多,同时熔液逐渐减少且浓度沿bE_2变化。当降温至c时,又开始析出一个新的固相纯B,因此C(s)-l(E_2)-B(s)三相平衡共存。此时由于$f^*=0$,温度及熔液浓度保持不变,直至液相消失系统变为C(s)-B(s)两相,然后温度又下降。

例 6-6　Ca 和 Mg 能形成稳定化合物。该系统的热分析(步冷曲线)数据如下：

样品组成 w(Ca)/%	0	10	19	46	55	65	79	90	100
第一转折温度/K	924	883	787	973	994	923	739	998	1116
平台温度/K	924	787	787	787	994	739	739	739	1116

(1) 作出相图并说明各相区的相态和自由度数；

(2) 已知该化合物的相对分子质量为 216,试写出其分子式(相对原子质量：Ca,40;Mg,24);

(3) 将含 Ca 40%的混合物 700g 熔化后放置冷却,最多可得纯化合物多少克？若将上述化合物固体取出后,再将其余熔液冷却至 673K,结果得到何物？其中含各种物质分别为多少克？

解：(1) 相图如图 6-29 所示。各相区的意义及自由度数为

① 熔液 l,$f^*=2$

② Mg(s)+l,$f^*=1$

③ 化合物 C(s)+l,$f^*=1$

④ Mg(s)+l(E_1)+C(s),$f^*=0$

⑤ Mg(s)+C(s),$f^*=1$

⑥ C(s)+l,$f^*=1$

⑦ l+Ca(s),$f^*=1$

⑧ C(s)+l(E_2)+Ca(s),$f^*=0$

⑨ C(s)+Ca(s),$f^*=1$

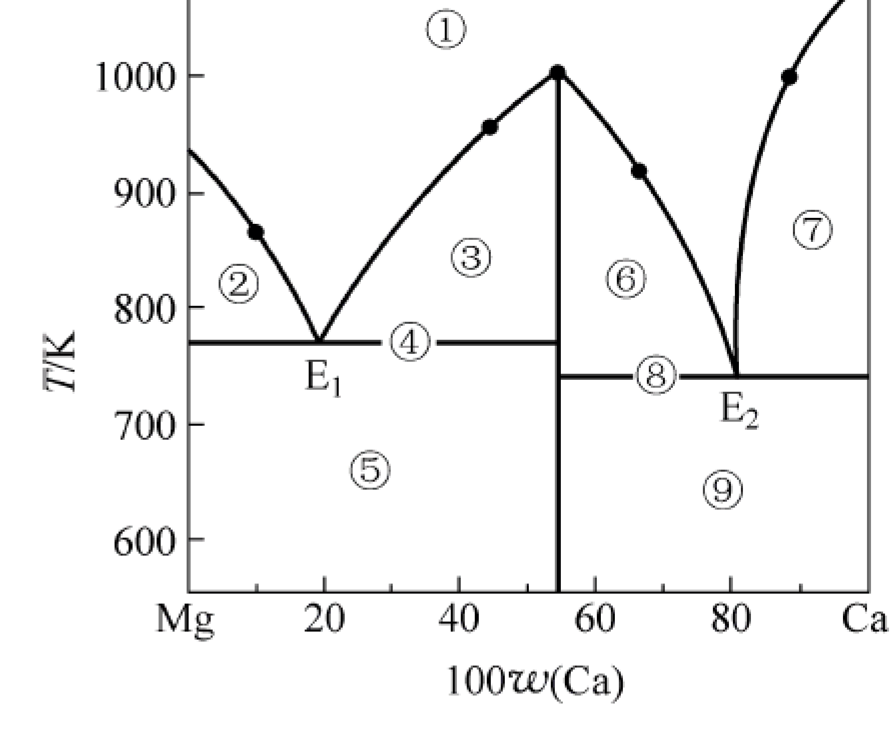


图 6-29　例 6-6 图示(Ca-Mg 相图)

(2) 设稳定化合物 C 的分子式为 Mg_aCa_b,由

图 6-29 知其中 Ca 含量为 55%,所以

$$a:b=\frac{45}{24}:\frac{55}{40}\approx 4:3$$

又知其 $M_r=216$,因此 $a=4$,$b=3$,即分子式为 Mg_4Ca_3。

(3) 当 $m=700\text{g}$ 的混合物温度恰好降到三相线(787K)时得纯化合物最多,设化合物质量为 m_C,则据杠杆规则：

$$\frac{m_C}{m}=\frac{40-19}{55-19}=\frac{21}{36}$$

所以

$$m_C=\frac{21}{36}m=\frac{21}{36}\times 700\text{g}=408\text{g}$$

剩余的是 E_1 所代表的熔液,其质量为

$$700\text{g}-408\text{g}=292\text{g}$$

冷却至 673K 时变为 Mg(s)和化合物 Mg_4Ca_3(s),据杠杆规则及质量守恒列出下式：

$$\begin{cases} \dfrac{m(\text{Mg})}{m(\text{Mg}_4\text{Ca}_3)} = \dfrac{55-19}{19} = \dfrac{36}{19} \\ m(\text{Mg}) + m(\text{Mg}_4\text{Ca}_3) = 292\text{g} \end{cases}$$

解得

$$m(\text{Mg}) = 191\text{g}$$
$$m(\text{Mg}_4\text{Ca}_3) = 101\text{g}$$

有的系统，在两个纯组分之间可形成多种稳定化合物。例如 H_2O-H_2SO_4 系统形成 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$，$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $H_2SO_4 \cdot H_2O$ 三种稳定化合物，它的相图相当于四张具有简单低共熔混合物的相图之组合。

6.9.3　具有不稳定化合物的相图

若两个组分形成的化合物在升温过程中表现出不稳定性，在到达其熔点之前便发生分解，叫做不稳定化合物。CaF_2-$CaCl_2$ 系统生成不稳定化合物 $CaF_2 \cdot CaCl_2$，当加热到 1010K 时，便分解为固体 CaF_2 和 $x_B=0.6$(其中 B 代表 $CaCl_2$)的熔液。此时，表面上似乎化合物在熔化，但实际上发生如下反应

$$n\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \xrightleftharpoons{1010\text{K}} m\text{CaF}_2(\text{s}) + \text{熔液}(x_B = 0.6)$$

此反应称为转熔反应，1010K 叫做化合物的转熔温度。由于转熔过程生成的熔液的组成不同于化合物组成，所以转熔温度也叫做不相合熔点。在转熔过程中，有两个固相与一个液相三相共存，所以 $f^* = 2-3+1=0$，因此温度和液相浓度均不可变，在相图上是水平的三相线。图 6-30 是 CaF_2-$CaCl_2$ 的相图，其中水平线 NM 是化合物 C 的转熔三相线，N，d，M 分别是 CaF_2 固体、化合物固体和熔液三个相的相点。E 是 C 与 $CaCl_2$ 的低共熔点。相图中各相区所代表的相态已在图中标出。

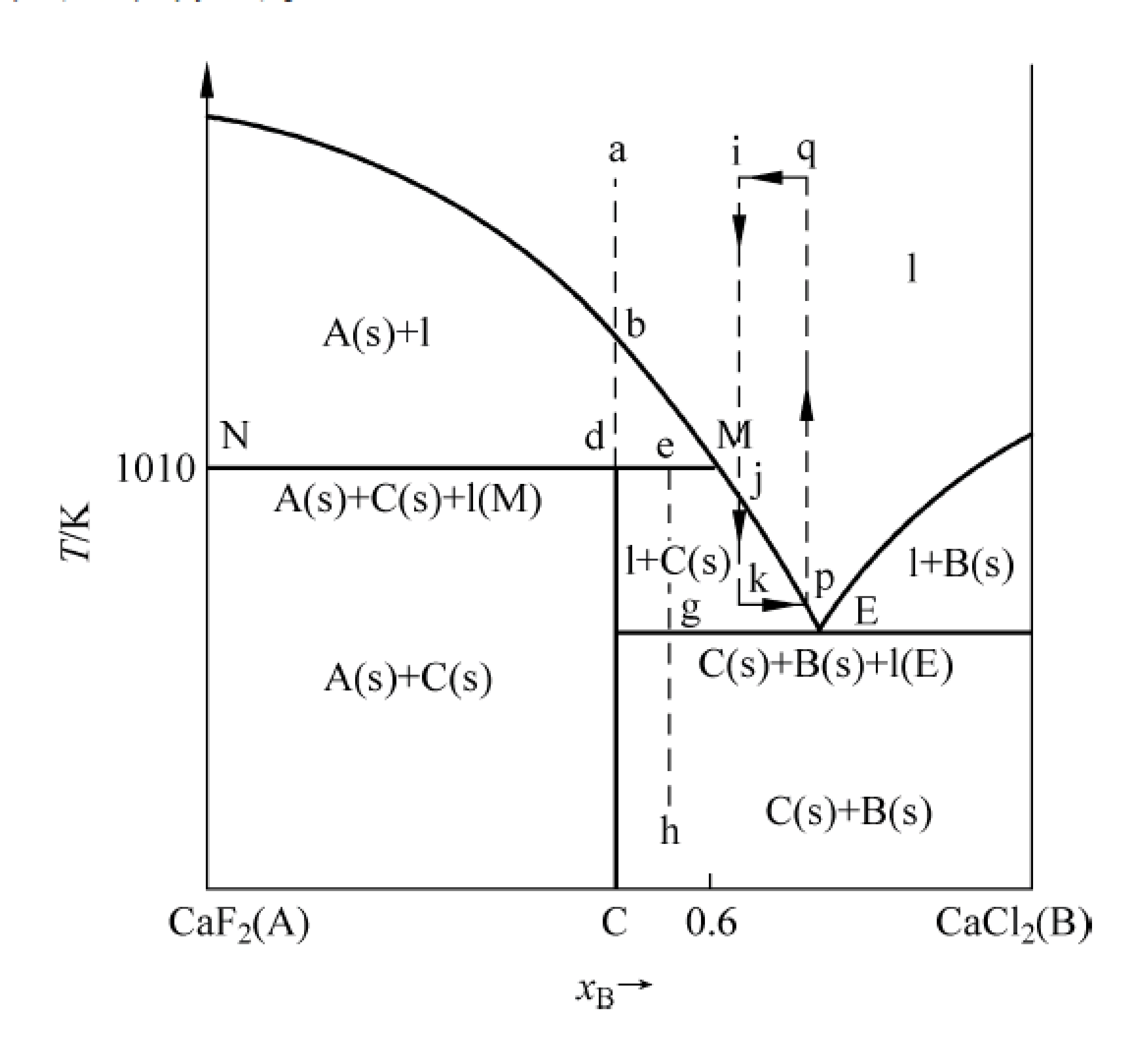


图 6-30　CaF_2-$CaCl_2$ 相图

由相图 6-30 可知，当化合物 C 升温至 d 时，此时温度为 1010K，开始发生转熔反应。在反应过程中，保持温度和熔液浓度($x_B=0.6$)不变，直至 C 转熔完毕。物系点进入两相区

后，$f^*=1$，随温度升高，$CaF_2(s)$数量逐渐减少而熔液逐渐增多且浓度沿 Mb 方向变化。到达 b 点时 $CaF_2(s)$全部熔化，系统变为单相熔液，然后升温变为不饱和熔液 a。

如果将物系点为 a 的熔液冷却，则与上述过程相反，当温度降至 1010K 以下时系统变成化合物 $CaF_2 \cdot CaCl_2$。从热力学上这种分析是正确的，但实际情况并非如此。当物系点下移至 b 时，熔液中开始析出 $CaF_2(s)$。温度继续降低，据杠杆规则，$CaF_2(s)$的量逐渐增多，达 d 时 $CaF_2(s)$已变为一些较大颗粒。此时开始发生逆转熔反应

$$mCaF_2(s)+l(M) \rightleftharpoons nCaF_2 \cdot CaCl_2$$

本来此反应应该进行到底，致使系统中的 $CaF_2(s)$和熔液全部转化成合物 $CaF_2 \cdot CaCl_2$，但由于反应首先在 CaF_2 固体颗粒的表面上发生，生成的化合物便沉积在颗粒表面上，逐渐形成一层“保护层”，使得内部的 CaF_2 与熔液由于脱离接触而中止反应。这种现象称为包晶现象，如图 6-31 所示。显然，包晶现象是由于逆转熔反应不能进行到底造成的。若对已形成包晶的系统继续冷却，则被包在颗粒内部的 CaF_2 固体不再参与反应。此时系统相当于化合物与熔液两相平衡共存，因此，包晶后的物系点实际上已由 d 点右移至 dM 之间的某个位置，例如 e 点。当继续降温时，物系点由 e 逐渐下移至 g。在此过程中，化合物不断沉积，熔液量逐渐减少且浓度沿 ME 方向变化，在 g 点又析出 $CaCl_2(s)$。当熔液全部消失后，固相冷却至 h。可见，由于包晶现象，使得与化合物同组成的熔液冷却时，最终得到的不是纯的化合物固体，而是 CaF_2 固体、化合物固体及 $CaCl_2$ 固体的混合物，而且其中的 CaF_2 固体被一层化合物包裹。

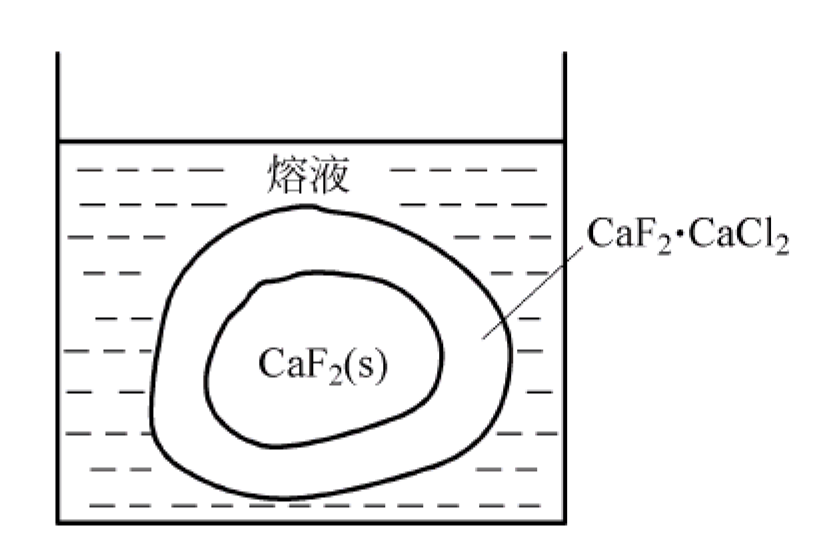


图 6-31　包晶现象图示

组成在 M 点之左的熔液在冷却时往往有包晶现象发生，这是人们不需要的。在进行结晶操作时，应特别注意避免包晶现象。以上分析表明，欲制备化合物 C，不能用与化合物组成相同的熔液降温制取。所用熔液的浓度应在 M 之右，例如 i。将物系点为 i 的熔液降温到 j 点便开始有化合物析出。继续降温，化合物逐渐增多，当温度降低至接近低共熔点的 k 点时停止冷却，取出化合物。所剩熔液的相点为 p，将其重新升温至 q，然后往熔液中加入等物质的量的 CaF_2 和 $CaCl_2$，且二者的质量之和恰等于刚才取出的化合物的质量，于是物系点又回到 i 点。重复以上操作又一次得到化合物。如此循环，每次都是加入 CaF_2 和 $CaCl_2$ 而得到化合物。

有的系统能形成多种不稳定化合物。它们的相图当然要比图 6-30 复杂，但意义、读法以及使用均与图 6-30 相仿。

6.9.4　形成固溶体的相图

以下讨论两个纯组分不仅能在液相中互溶，而且也能在固相中互溶，即降温时从液相中析出的固体不是纯组分而是固体溶液（简称固溶体）。能形成固溶体的系统的相图与前面讨论的固-液相图不同。

若两种组分在固溶体中能够以任意比例互溶，称完全互溶的固溶体，这类系统有 Ag-Au，Cu-Au，AgCl-NaCl，KCl-KBr 等；若固溶体的浓度只能在一定范围内变动，则称部分互溶的固溶体，如 Ag-Cu，Pb-Sb，KNO_3-$TlNO_3$ 等。

根据不同组分在固溶体晶格中的情况,可将固溶体分为代换式和填隙式两种。代换式固溶体是指晶格并非由一种质点构成,在保持一种组分原有晶格的形式下,另一种组分的质点部分取代原组分质点的位置。只有当两个组分的质点大小、晶体结构都非常相似时,才能发生这种取代而不致引起晶格的破坏,形成完全互溶的固溶体。若两种质点差异渐大,取代时将引起应力,浓度到达一定程度,取代就不能再继续进行,形成部分互溶的固溶体。所谓填隙式固溶体,是指在一个组分晶格的孔隙位置置入另一组分的质点。例如过渡元素的空隙中常能容纳一些如 H,B,C,N 等半径较小的原子。在孔隙被占满时就达到饱和,所以可形成部分互溶的固溶体。

1. 形成完全互溶固溶体

这类系统在液相和固相中均为完全互溶,不论两组分的相对含量如何,固相都是均相的。其 T-x 图与前面讲过的气-液相图十分相似。图 6-32 是 Ag-Au 相图,1234K 和 1336K 分别为 Ag 和 Au 的熔点,下边的一条曲线为固相线(固溶体的熔点曲线),上边的曲线为液相线(熔液的凝固点曲线)。固相线之下为固相区,$f^*=2$,温度和固溶体浓度可同时独立变化。液相线之上为熔液单相区,$f^*=2$。两条曲线中间为熔液与固溶体两相共存区,$f^*=1$。

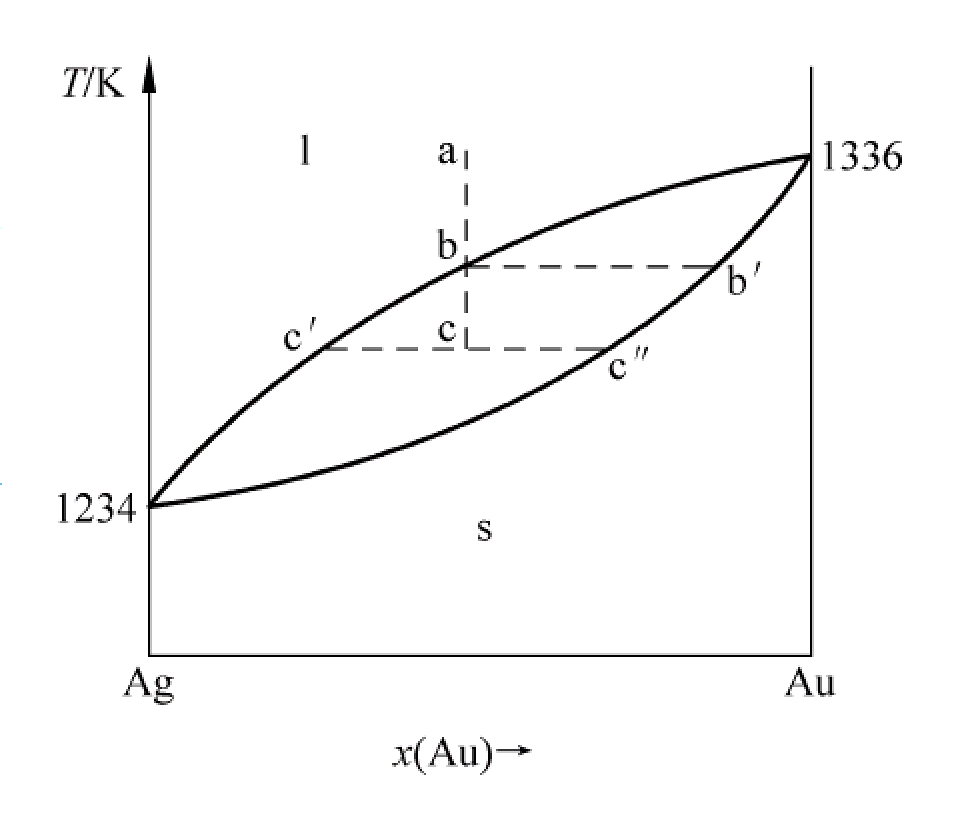


图 6-32 Ag-Au 相图

应该注意的是,这类相图虽然与气-液相图的形状和看图方法相似,但在具体使用时,固-液系统的相变过程比气-液系统要复杂些。在气-液系统中,物质分子运动速度很快,扩散较快,可以近似认为气相及液相的组成任何时候都是均匀的,因此当物系点在两相区以通常速度改变温度时,气、液两相的相点都能及时地沿各自的曲线随物系点而变化,两相随时都处于平衡共存状态,因而系统状态的变化与按相图的分析结果相符。但固-液系统则不然,由于固体中物质分子运动缓慢,使得扩散难于进行。例如将甲醇和乙醇两种液体倒在一起,几乎在操作的同时就形成均相溶液,而将 Ag 和 Au 两块金属放在一起,虽然从热力学上讲它们最终可以成为均相的固溶体,但在常温下这种互溶的速度慢得几乎为零,因此要及时改变固溶体的浓度是不可能的。例如在图 6-32 中,选一物系点为 a 的熔液做降温实验,当物系点降到 b 时,开始析出以 b′点代表的固相,其中含 Au 量较高。当物系点达 c 时,如果液、固两相达成真正平衡,则两个相点应该是 c′和 c″,但是由于实际实验时降温速度不可能极端缓慢,所以先析出的固溶体浓度来不及改变,仍然保持着含 Au 量较高的组成 b′,而只有最后析出的固体与液相平衡,组成为 c″。这样,固相的组成平均来看在 b′和 c″之间。换言之,在系统冷凝时,固相的相点在沿固相线下移过程中,实际的平均组成比平衡时应有的组成“滞后”,即固相中实际的含 Au 量比平衡时要多,于是液相中的含 Au 量必然比平衡值要少。因此,在系统冷凝时,液相点沿液相线下移过程中,实际组成比平衡时应有的组成是“超前”的。由于固相点“滞后”而液相点“超前”,当物系点进入固相区之后,系统不能立即以单一的固相存在,而是在一段时间内仍然分为固、液两相。严格说,这里的固相也还不是均匀的一相,因其中各处组成不同,尚未达到物质平衡。

总之，由于固相中物质扩散极端缓慢，固-液系统冷凝时只有降温极端缓慢才能保证状态变化与按相图分析的情况相一致，即只有在极慢降温的条件下，系统才时时处于平衡状态。但由于任何实际的实验及生产过程都不可能这样不讲效率地以极慢速率进行，因此实际情况是：固-液系统在冷凝过程中，固、液两相不是平衡共存的两相，固相也不是平衡的一相。事物都有两面性，有弊有利，下面对这一情况从两方面进行分析：

(1) 二组分熔液冷凝时，如果降温过程不是极端缓慢，则固体呈枝状析出：先析出的固体长成枝状，其中难熔组分的含量较高；再析出的固体长在枝间，难溶组分的含量较先析出者有所降低；最后析出的固体填充空隙，难熔组分的含量较前更低。这种析出的固体呈枝状生长的现象称"枝晶偏析"。由于这种枝状结构，组成不均匀(即前面谈到的固相不平衡)，常使材料的弹性、韧性、强度等机械性能受到影响。在制造合金时为了克服枝晶偏析造成的性能方面的缺陷，常把已凝成的合金重新加热到接近熔化而尚未熔化的高温，并保持一段相当长的时间，为的是加快扩散速度，使组成趋于均一，这种热处理工艺称为"退火"。

(2) 在固体析出时，与平衡组成相比，总是固相滞后而液相超前，所以两相组成的实际差别大于平衡时的差别。例如在上述的实例中，固相中含 Au 量偏多而液相中含 Au 量偏少(即含 Ag 量偏多)。这种现象对于金属的分离和提纯是有益的。

形成完全互溶固溶体的相图，有的具有最高熔点或最低熔点，如图 6-33 和图 6-34。属于图 6-33 类型的较少见，属于图 6-34 类型的还有 Cu-Au，Ag-Sb，KCl-KBr，Na_2CO_3-K_2CO_3 和 p-C_6H_4ICl-p-$C_6H_4Cl_2$ 等。

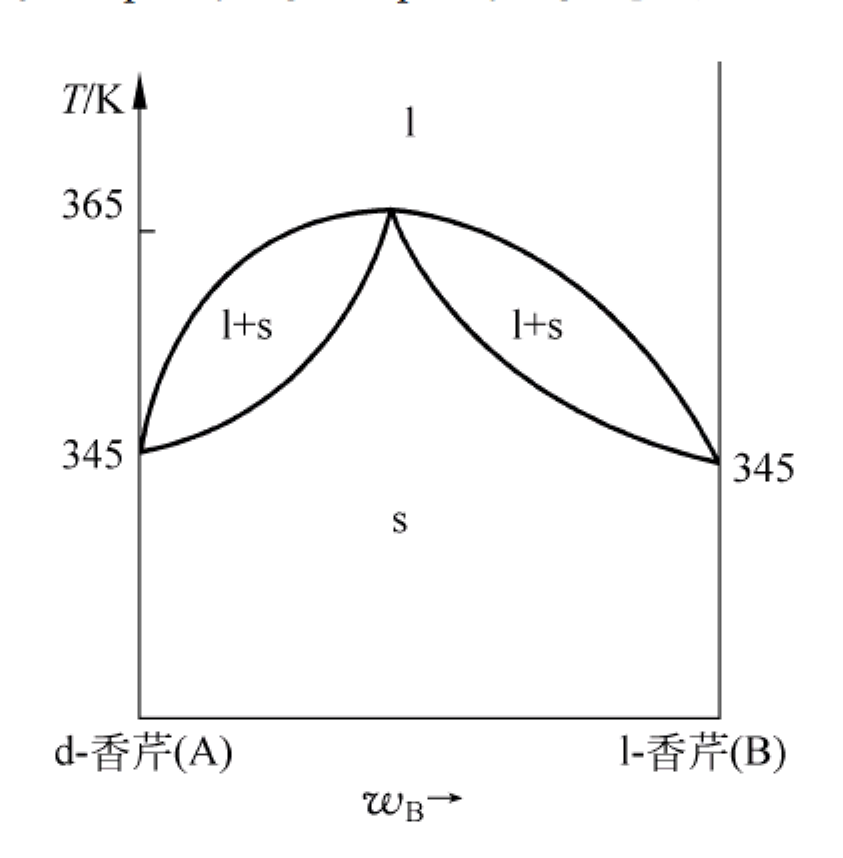


图 6-33　具有最高熔点的相图

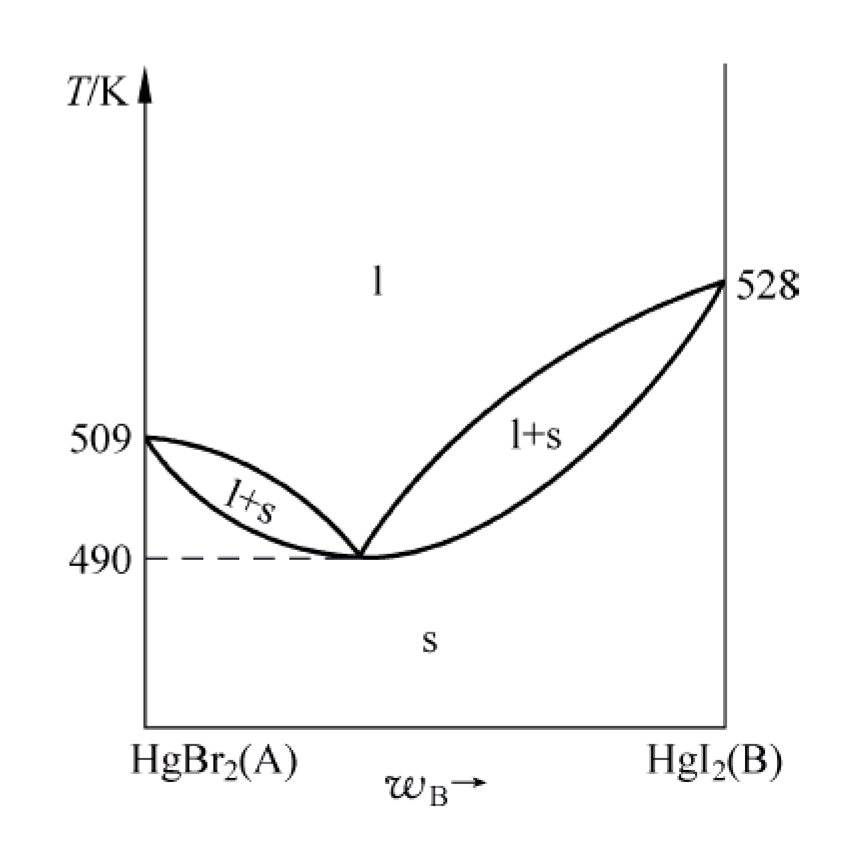


图 6-34　具有最低熔点的相图

2. 形成部分互溶固溶体

若液相完全互溶而固相部分互溶，则固-液相图与前面所讲的情况不同。其中许多系统的 T-x 图有一个低共熔点 E，其形状如图 6-35 所示。其特点是，在两侧是两个固溶体单相区，α 是 B 溶于 A 形成的固溶体，β 是 A 溶于 B 形成的固溶体。在低共熔点时为三相线，代表 α 固溶体、溶液和 β 固溶体三相共存，三个相点分别为 M，E 和 N，由于 $f^*=0$，此时三个相的浓度及温度均不可变。图中各区所代表的相态已在图中标出。

现在以 a 点的溶液冷却为例对系统的相变情况做热力学分析。当物系点到达 b 点时，开始析出以 e 点代表的固溶体 α。继续冷却，温度降低，固体渐多，溶液渐少，此间固溶体及

溶液的浓度分别沿 ec 和 bg 变化,至 c 点溶液全部凝固。然后固溶体 α 降温至 d 点时,开始生成组成为 h 的一个新固溶体 β。此后,为 α 和 β 一对共轭固溶体共存。随温度继续降低 α 和 β 的组成分别沿 dF 和 hG 变化。可见固体 A 和 B 的相互溶解度均随降温而减小。

属于图 6-35 类型的相图有 KNO_3-$TlNO_3$,KNO_3-$NaNO_3$,AgCl-CuCl,Ag-Cu,Pb-Sb 等。

还有一些形成部分互溶固溶体的系统,例 Hg-Cd,其相图中没有低共熔点,其形状如图 6-36 所示。其中 A 和 B 分别为 Hg(s)和 Cd(s)的熔点,ACB 是熔液的凝固点曲线。在 455K 时有一条三相线,代表组成为 C 的熔液、组成为 D 的固溶体 α 和组成为 E 的固溶体 β 三相平衡共存。其他各区的意义已注于图上。由图 6-36 可以看出,Hg 在 Cd 中的熔液(即组成在 C 点之右的熔液)具有凝固点降低的性质,而 Cd 在 Hg 中的熔液却凝固点升高,这是此类相图与图 6-35 的主要区别。

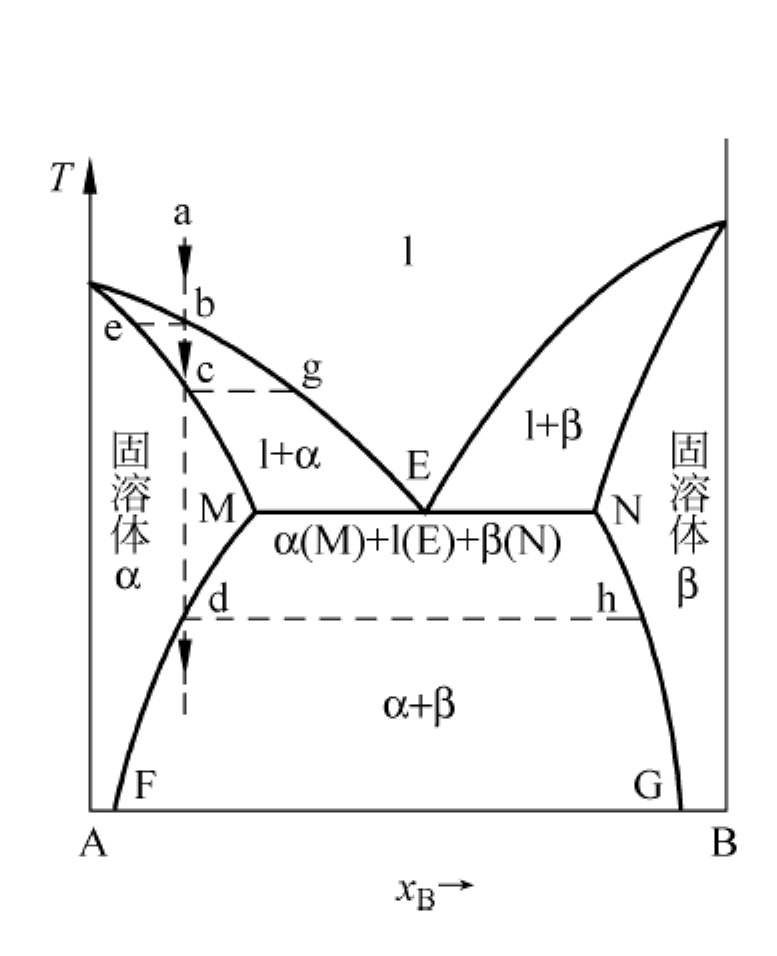


图 6-35 形成部分互溶固溶体的相图

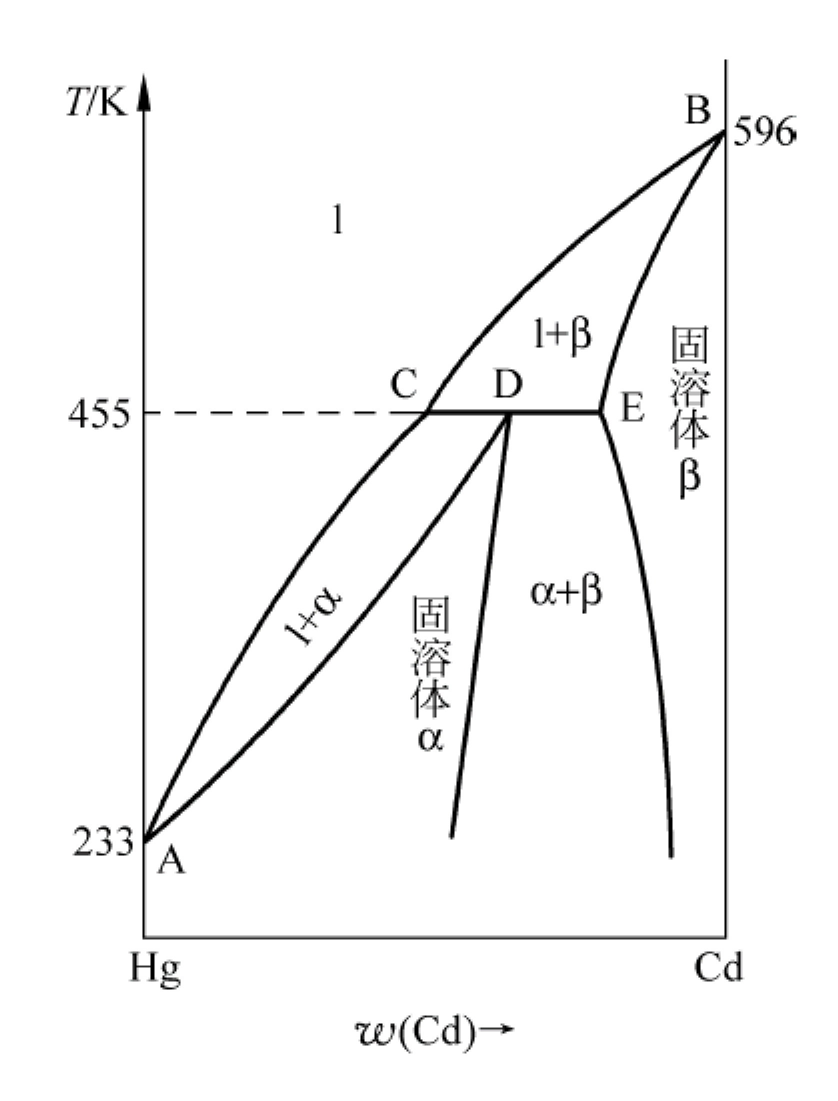


图 6-36 Hg-Cd 相图

固溶体的研究具有很大的理论意义和实践意义。自然界的许多物质都以固溶体形式存在,例如矿物中的长石、云母、角闪石等。一般说来,金属都能形成固溶体,而且大多数是部分互溶的固溶体。一般纯金属的强度和硬度较小,但可塑性却很高。若把少量能与金属形成固溶体的物质加入到金属中,可使其强度和硬度明显增加而保持原有的可塑性,所以固溶体具有高强度、高硬度、高可塑性的特点,这对于科技和生产具有重大意义。人们制造的合金大多是固溶体,例如人类很早就利用青铜(Sn 在 Cu 中的固溶体)和黄铜(Zn 在 Cu 中的固溶体)等合金来制造生产工具和武器等。形成固溶体往往使金属的电阻率增大,例如磷、砷、铝、铁、锑、锡等许多元素都能与铜形成固溶体从而使铜的电阻率增大,所以用来制作电线的铜必须加以提纯;但另一方面,工业上也利用固溶体的这一特性来制备高电阻金属器材如变阻器、电阻丝及电学测量仪器等。现代工业上使用的碳钢、不锈钢、耐热钢、轻合金以及超硬度合金、磁性合金等许多新型材料都是不同的固溶体。为此,人们常根据不同历史时期在应用上占优势的某种金属固溶体来命名人类文化发展的各个阶段,例如青铜世纪就是应用锡-铜固溶体的世纪,而近代则根据碳、镍、铬等元素在铁中的固溶体称之为钢铁世纪。

任何事物都有两重性,固溶体也不例外。人们需要高纯物质的时候又常常需从固溶体

中提取,例如下面介绍的区域提纯就是一个实例。

3. 区域提纯——固溶体相图的应用

当 A 和 B 形成的固溶体与熔液共存时,液相的浓度与固相不同,这一特点可用于金属提纯。20 世纪 50 年代以来,尖端技术的发展,需要有高纯度的金属。例如用以做半导体的原料锗(Ge),其中 Ge 含量必须在 99.999999%以上。如此高的纯度,用化学处理方法是无法办到的。50 年代初发展起来的区域提纯为制备高纯金属提供了一种有效的方法。下面予以简单介绍。

先将金属用化学提纯法进行预处理,除去大部分杂质,金属含量可达 99.99%。余下的少量杂质以固溶体形式溶于金属中。图 6-37 是固溶体相图的一角,A 代表金属,B 代表杂质。把预处理后的金属加热熔融,相点为 C,冷却时最先析出相点为 D 的固体,其中杂质含量比 C 中减少。然后再把相点为 D 的固体加热熔融,相点为 E,再冷却时最先析出以 F 为相点的固体,杂质含量又一次减少。如此多次重复,最终得到的固体几乎是纯 A。这就是区域提纯的原理。这一原理与分馏原理相似,关键在于如何在技术上实现。

利用上述原理发展起来的区域提纯法是这样操作的:把待提纯的金属做成长形金属锭,放在管式炉中,管外套一个可自由移动的高频加热环,如图 6-38 所示。环移动到哪里,那里的一小段金属锭就被加热熔融,而环离开以后又重新凝固。把环先放在最左端,左端金属熔化。当环右移时,左端金属凝固,凝出的固体中杂质比原来减少,而熔液中的杂质含量有所提高。随着环的右移,富集了的杂质也右移。加热环移到最右端之后取下,重新放回左端,然后又自左向右逐渐移动,于是左端的杂质又一次减少。如此反复操作多次,加热环就像一把扫帚一样,把杂质一次又一次地扫到了右端。最后将金属锭截断,左端一段就是高纯金属。

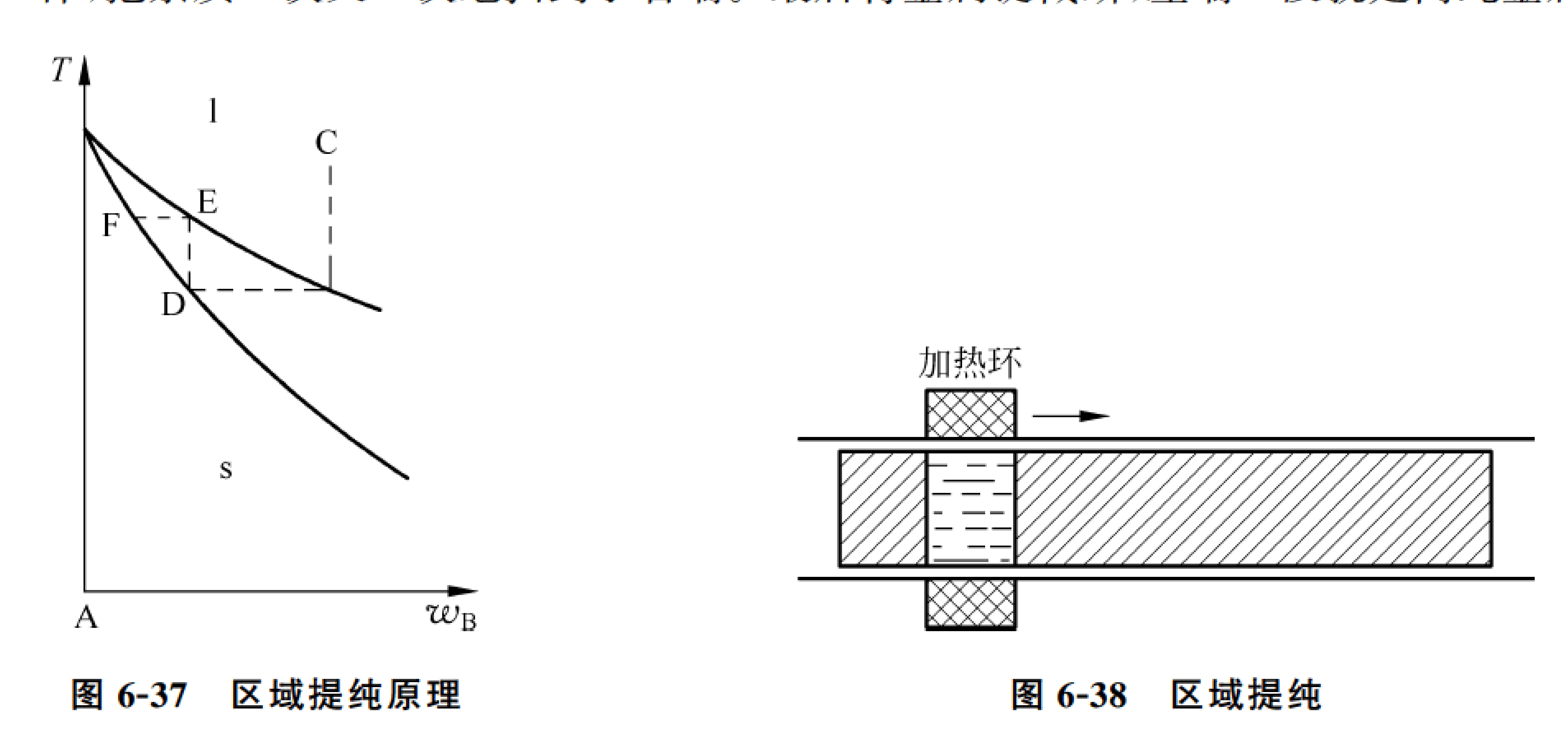


图 6-37　区域提纯原理　　**图 6-38　区域提纯**

*6.10　相图的规律性

6.10.1　二组分系统相图的总结

二组分系统的相图也称二元相图,在上几节中我们主要介绍了七种类型的二元相图。它们是任意二元相图的基础,所以称七张基本相图,如图 6-39 所示。其中图①是高温相完

全互溶，低温相也完全互溶且形成理想(或近于理想)混合物的二元相图，例如理想溶液的气-液相图和理想固溶体的液-固相图；图②是高温相完全互溶，低温相也完全互溶但形成不理想混合物的二元相图；图③是部分互溶的双液系或双固系的相图，曲线内部代表共轭溶液或共轭固溶体；图④是高温相完全互溶而低温相完全不互溶的二元相图，例如 Bi-Cd 系统的液-固相图和 H_2O-C_6H_6 系统的气-液相图皆是如此；图⑤是形成稳定化合物的二元液-固相图，其液相完全互溶而固相完全不互溶；图⑥是形成不稳定化合物的二元液-固相图，其液相完全互溶而固相完全不互溶；图⑦是高温相完全互溶而低温相部分互溶的二元相图，例如 Ag-Cu 系统的液-固相图和 H_2O-n-C_4H_9OH 的气-液相图等。

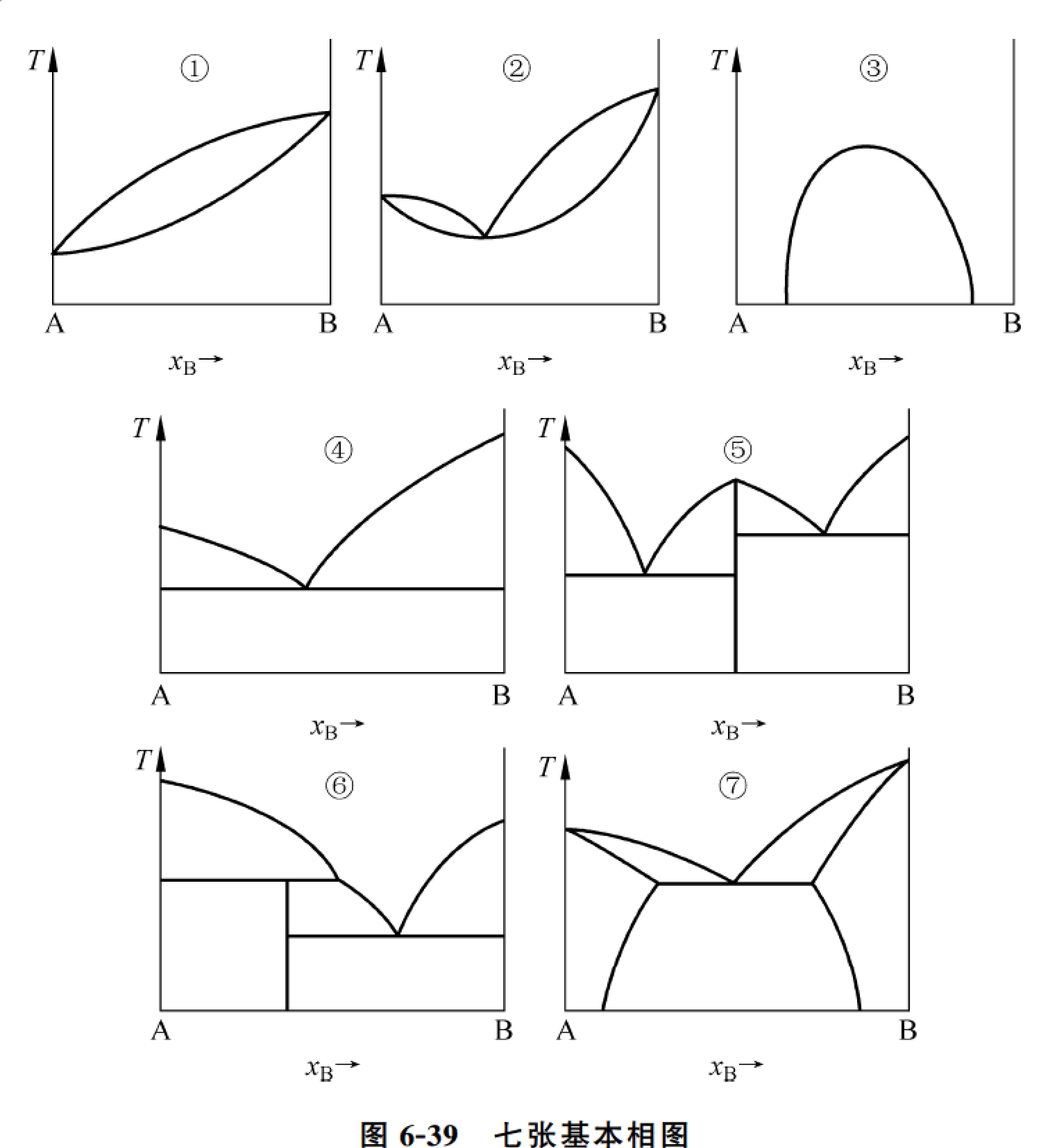


图 6-39　七张基本相图

以上几张基本相图表面上似乎互不相干，其实不然，它们往往可以相互演变与组合。例如图⑦中的低温相为部分互溶，若 A，B 的互溶度逐渐增加，则三相线将随之变短，极限情况是两共轭相变为一相，即 A，B 变为完全互溶，此时图⑦变成图②；若 A，B 的互溶度逐渐减小，则三相线将随之变长，部分互溶范围扩大，极限情况是 A，B 完全不互溶，此时图⑦变成图④。所以图②和图④可视为图⑦向两个相反方向演变的结果。相图的这种演变反映了两组分在结构与性质上差异的演变。

再如，图②中的低温相，当温度降到其最高临界溶解温度(如果存在的话)以下时便出现部分互溶现象，如图 6-40 所示，这是由图②和图③组合的图形，例如

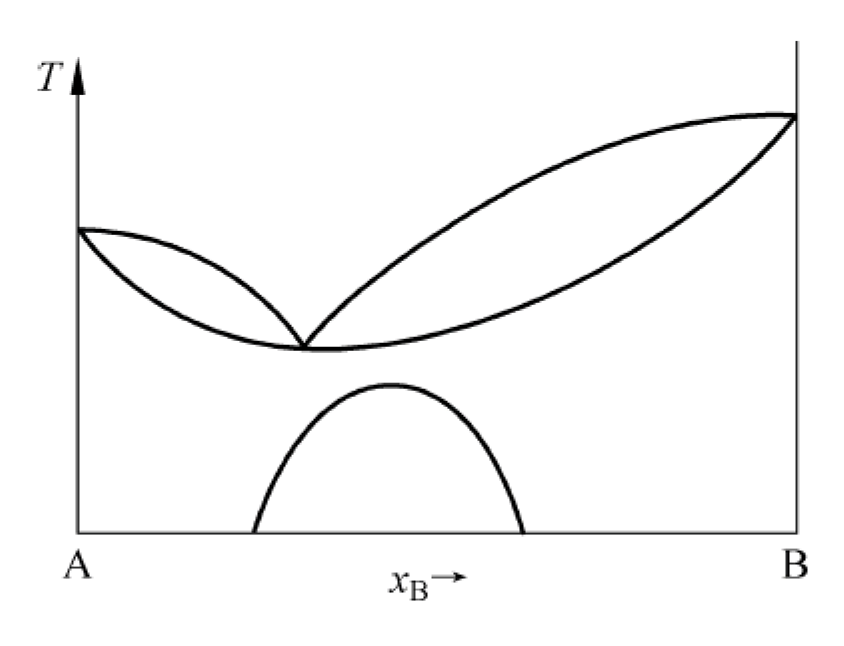


图 6-40　相图的组合

在加压的情况下测得的水-正丁醇系统的二元相图即是如此，上部是气-液平衡图，下部是部分互溶的液-液平衡图。当降低实验压力时，液体的沸点会降低，因而气-液图将下降。实验表明，当压力足够低（例如 101325Pa）时，上部的气-液图便与下部的液-液图相交，结果图 6-40 变成图⑦，这就是常压下水-正丁醇系统的气-液相图。由这个例子可以看出，图⑦可视为由图②和图③组合的结果。同样，图 6-36 可视为由图①和图③组合的结果。

二元相图各式各样，其中较复杂的相图都是由上述七张基本相图按照一定规律组合而成的。只要我们建立起相图演变与组合的观点，掌握其规律性，就会把我们带到一个新的境界，从而不难掌握任何复杂的相图。

6.10.2　相图的结构

不同条件（温度、压力、组成等）下，物质可以处在不同的状态。相图是用几何方法表示多相系统在各种条件下平衡状态的图形，相图与平衡系统的状态具有相互对应的关系。相图主要根据实验数据绘制，它的突出优点是直观性和整体性，它的规律就是相平衡的规律。

本章学习相图的基本要求是能够正确的读图、绘图和用图。常见系统的相图大多数已收集成册，在生产和科研工作中可直接查阅。因此，能够正确读懂各种相图是基本功之一，也是正确使用相图解决实际问题的基础。要正确地读图，就必须了解相图的规律，特别是相图结构的规律。

相图具有严密的结构。相图的坐标是描述状态的强度性质，一元相图（即单组分相图）通常是 p-T 图，二元相图通常是等压下的 T-x 图。相图由若干个相区组成，每个相区是点的集合，可以是一个点，也可以是无穷多个点（此时相区为线或面）。相图中的每个点都有明确的物理意义，分为物系点和相点，物系点只表示系统的整个相态，而相点表示各相的具体状态，平衡共存的各相点必在同一条水平线上。处在一定状态下的每一相在相图中只与唯一的一个相点相对应，但相图中的一个点有时未必只对应一个相，即不同相的相点有时可能重合。当 ϕ 个相的相态不同而描述状态的变量相同时相点即会重合，例如纯物质的三相点和二元恒沸物的气、液平衡点。

在相图中，相区彼此之间有确定的关系，相区按一定规则构成整个相图。这些规则是：

（1）任何两相区的两侧必是两个单相区，而且它们所代表的相态分别是两相区所包含的两种相态。因此只要确定了相图中的单相区，两相区的确定便迎刃而解。

（2）任何三相线都是水平线，在无相点重合的情况下三个相点分别位于水平线的两端和中间的某个交叉点，即三相线的两端分别顶着两个单相区同时中间与另一个单相区相连。这一规则既可以用来确定三相线的意义又能帮助人们确定某些单相区的存在。

（3）在临界点以下，任何两个相数相同的相区都不可能上下比邻。即纵向观看相图，一个 ϕ 相区绝不会与另一个 ϕ 相区直接相连，由 ϕ 相区到另一个 ϕ 相区必定要经过 $\phi \pm n$（n 为整数）相区，故相图中的相区是上下交错的，称相区交错规则。这是相律的必然结论。

任何复杂相图可看成是由若干个基本相图按照一定规律组合而成的。只要我们建立起相图演变与组合的观点同时掌握了相图结构的规律性，就能够正确地读懂一些较复杂的相图。例如图 6-41 是 ZrO_2-TiO_2 系统的固-液平衡相图，为了确定其中各相区所代表的相态，关键是首先确定单相区。显而易见，左、右两个纵轴分别代表纯 ZrO_2 和纯 TiO_2，P 和 Q 分别为它们的熔点；而 $x(TiO_2)=0.5$ 处的垂线代表不稳定化合物 ZrO_2TiO_2，以下以符号 C

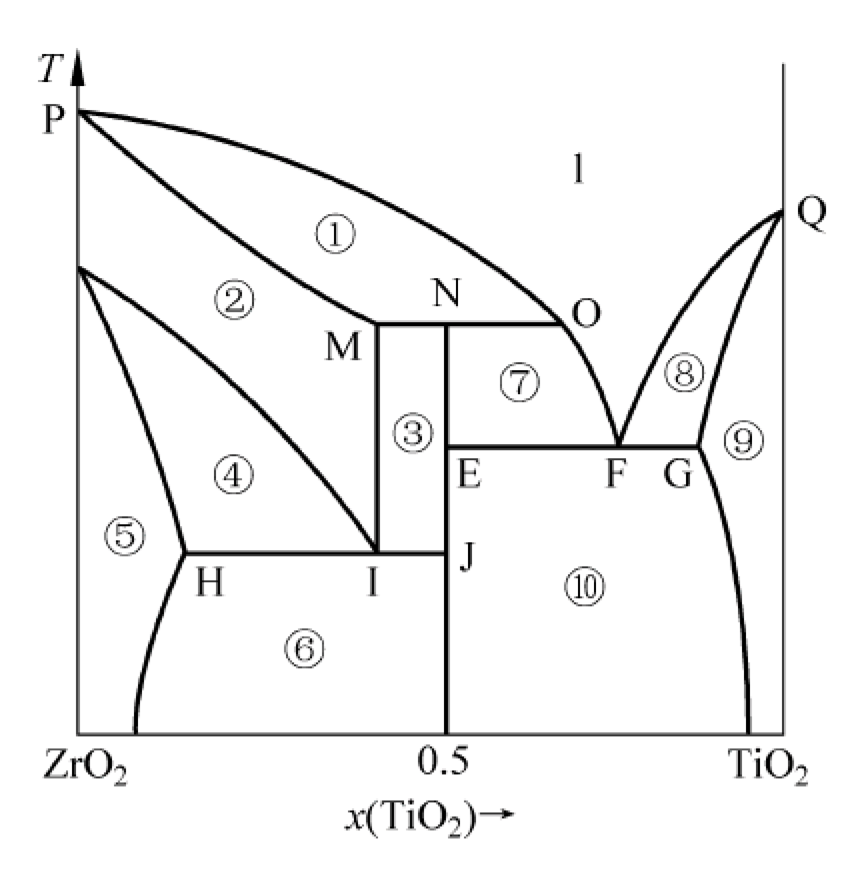


图 6-41　ZrO_2-TiO_2 相图

表示,N 是它的不相合熔点。为了确定图中的单相区,首先分析三条三相线:由相图的结构规则可知,三相线 MO 的两端顶着两个单相区,可见右端为熔融物液相,左端即②为固溶体 α,所以 MO 代表以 M 为相点的固溶体 α(M)、化合物固体 C(s)和以 O 为相点的熔液 l(O)三相平衡共存;同理,EG 线的右端相区⑨为固溶体 β,EG 代表 C(s)、以 F 为相点的熔液 l(F)和以 G 为相点的固溶体 β(G)三相平衡共存;HJ 的左端相区⑤为固溶体 γ,HJ 代表以 H 为相点的固溶体 γ(H)、以 I 为相点的固溶体 α(I)和 C(s)三相平衡共存。至此,图中的单相区就全部确定,根据相图的结构规则,由此可确定图中的两相区:①代表 l+α;③代表 α+C(s);④代表 γ+α;⑥代表 γ+C(s);⑦代表 C(s)+l;⑧代表 l+β;⑩代表 C(s)+β。由这个例子不难看出,读懂复杂相图并不困难,关键是熟悉基本相图并且掌握相图结构的规律。

*6.11　三组分系统的相图及其应用

三组分系统的相平衡情况较二组分系统复杂,其中有三种情况非常实用:分配平衡、部分互溶三液系的液-液平衡、二盐-水系统的固-液平衡。前者已于 5.8 节讨论过,本节只对后两者作简要介绍。

对于三组分系统,$K=3$,相律表达式为

$$f = 3 - \phi + 2 = 5 - \phi$$

因此,当 $f=0$ 时,$\phi=5$,即三组分系统中最多可有五相共存。若 $\phi=1$,则 $f=4$,这表明三组分系统最多可有 4 个独立变量,因此,要用四维坐标才能完整地表示三组分系统的相图。为了用平面图表示,需固定两个变量,通常固定压力和温度,此时自由度最多为 $f^*=2$,于是三组分系统相图中的变量是组成。

6.11.1　三组分系统组成的图示法

三组分系统的组成通常用三角坐标图表示。把一个等边三角形的每个边等分为 100 份,通过分点画出许多条平行于另两边的直线,如图 6-42 所示,就是一个三角坐标图。设三个组分为 A,B,C,三角坐标图用如下方法表示系统的组成:

(1) 三角形的三个顶点 A,B,C 分别代表纯 A、纯 B 和纯 C 构成的单组分物系。

(2) 三角形的三条边 AB,BC,CA 上的点分别代表 A-B,B-C,C-A 二组分系统。每条边上的 100 等份表示 100%,二组分系统的组成可直接由物系点处的刻度读出。例如,物系点为 D 的系统含 B 为 70%,含

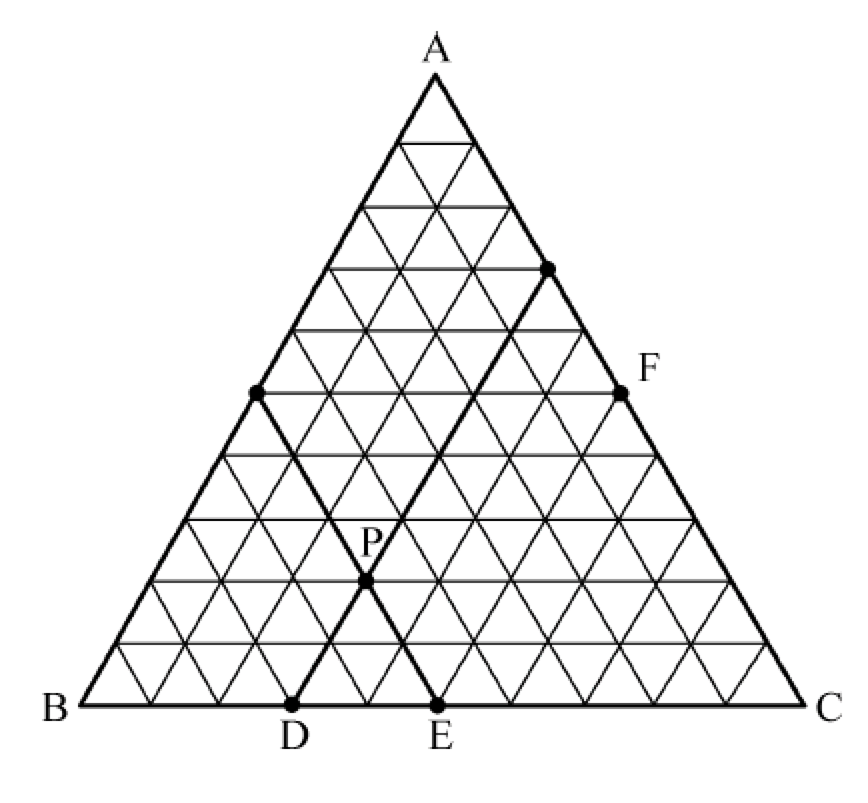


图 6-42　三角坐标图

C 为 30%,物系点为 F 的系统中 A 和 C 各 50%。

(3) 三角形内部的任何一点代表一个三组分系统。例如某物系点为 P。过 P 分别画 AB 和 AC 的平行线交第三边 BC 于 D 和 E,于是 BC 边被分为三段,且三段之和为 100%。再看中间段 DE,如果 P 点在 BC 线上,即 A 的含量为零,则 D 与 E 重合,DE=0。若 P 点位置逐渐朝 A 点方向移动,则 DE 逐渐增大。当 P 点恰移到 A 点处,即纯 A,则 DE=BC=100%,因此 DE 的长度表示系统中 A 的含量,可见物系 P 中含 A 为 20%。再看左边一段 BD,与上述同理,P 点越远离 C 点,BD 越短,P 点越靠近 C,则 BD 越长,因此 BD 的长度表示物系 P 中 C 组分的含量,即系统中含 C 为 30%。显然系统中组分 B 的含量应用线段 EC 的长度表示,即含 B 为 50%。所以可作如下结论:对于三角坐标图内部的任一个物系点,通过物系点分别作两个侧边的平行线与底边相交,底边被分为三段。中间一段的长度表示上顶角组分的含量,右边一段的长度表示左顶角组分的含量,左边一段的长度表示右顶角组分的含量。反过来,如果知道了某系统的组成,便可在三角形底边上找到相应的两个分点,通过两个分点分别画两侧边的平行线,两线在三角形内部的交点即为该系统的物系点。

用三角坐标图表示三组分系统的组成时,有如下规律:

(1) 与任一边相平行的同一条直线上的所有物系中,具有相同的对顶角组分含量。例如图 6-43 中与 BC 平行的直线 ee′上,所有物系点含 A 均为 30%。

(2) 过某一顶点的同一条直线上,所有物系中其他两个顶角组分的含量比相同。例如图 6-43 中直线 Ad 上的各点,组分 B 和 C 的含量之比都一样,均为 $w_B : w_C = 4 : 6$。设 B 和 C 为两种固体盐,A 为溶剂水,两种盐在水中的溶解度很大,若往溶液 P 中逐渐加入水,根据上述规律可知,物系点将沿 PA 直线上移,设移至 O 点。若在等温等压下将溶液 O 蒸发,则物系点又可反向移回到 P,蒸出水蒸气的量与剩余溶液的量应服从杠杆规则,即

$$m(\mathrm{g}) : m(\mathrm{sln}) = \mathrm{OP} : \mathrm{OA}$$

(3) 如图 6-44,若把任意两个三组分系统(其物系点分别为 M 和 N)合二为一,则新的物系点必在 M 与 N 的连线上,具体位置可用杠杆规则确定:若新物系点为 O,混合前 M 和 N 的质量分别为 $m(\mathrm{M})$ 和 $m(\mathrm{N})$,则

$$m(\mathrm{M}) : m(\mathrm{N}) = \mathrm{ON} : \mathrm{OM}$$

(4) 由三个三组分系统 D,E,F 混合成一个新的三组分系统(见图 6-44),其物系点可用下法求得。先用(3)中的方法求得 D 和 E 合成的系统的物系点 G,然后再用杠杆规则求出 G 和 F 所形成系统的物系点 H,则 H 就是由 D,E,F 所构成的新系统的物系点,因此,H 点必在三角形 DEF 之内。这一规则称为重心规则。

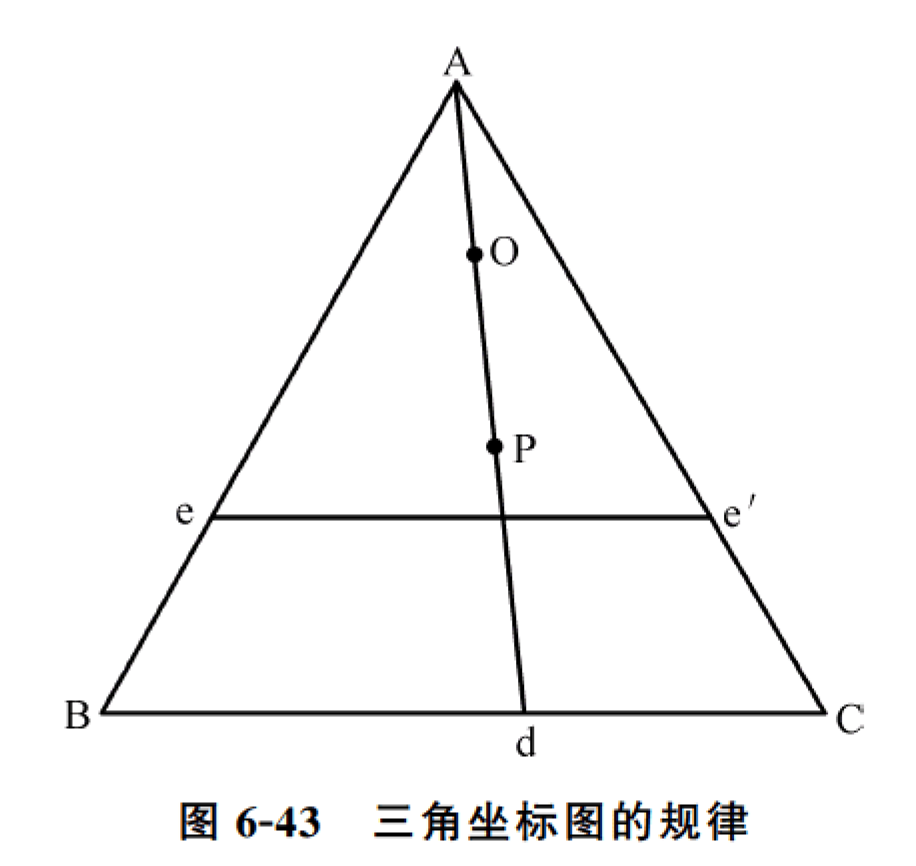


图 6-43　三角坐标图的规律

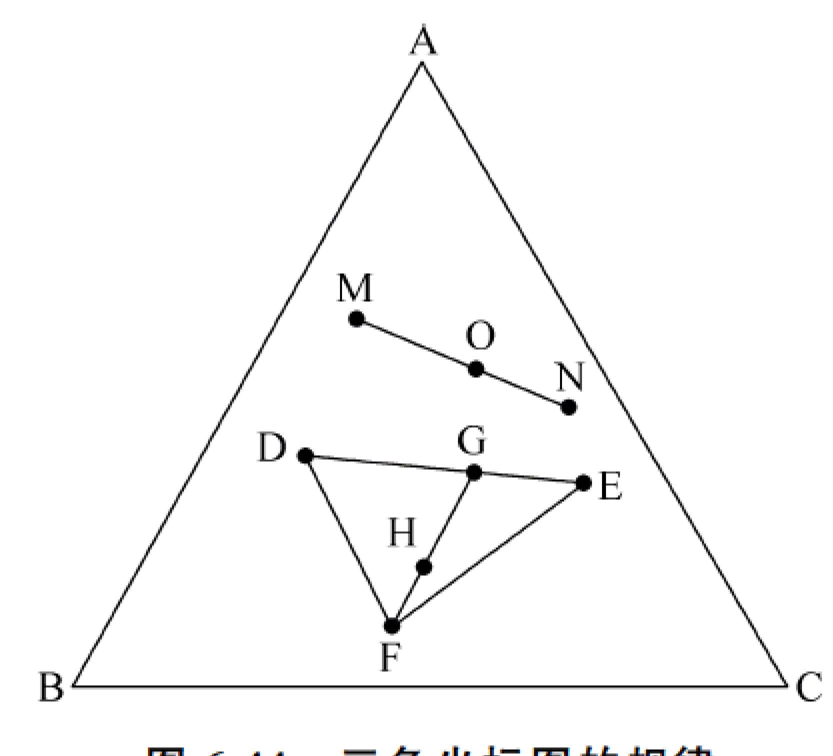


图 6-44　三角坐标图的规律

6.11.2 部分互溶三液系的相图

由三种液体构成的三组分系统,如果彼此完全不互溶,则整个三角坐标图中均是三相区,A,B,C 分别为三个液相的相点;如果三个组分可以任意比例形成溶液即完全互溶,则整个三角坐标图中为溶液单相,因此,我们只需研究部分互溶的情况。

A,B,C 三种液体,可以两两组成三个液对:A-B,B-C 和 A-C。部分互溶分三种情况:①一个液对部分互溶,其他两个液对完全互溶;②两个液对部分互溶,一个液对完全互溶;③三个液对均为部分互溶。以下分别予以讨论。

1. 一个液对部分互溶

醋酸(HAc)、甲苯(C_7H_8)和水这三种液体中,C_7H_8 和 H_2O 之间部分互溶,而 C_7H_8 与 HAc 及 H_2O 与 HAc 均为完全互溶。图 6-45 中三角坐标图的底边代表由甲苯和水构成的二组分系统。当甲苯中含少量水或水中含少量甲苯时为均相溶液。但当甲苯中的水饱和之后再加水,或水中甲苯饱和之后再加甲苯,平衡时形成 a,b 两个溶液共存,即共轭溶液。a 代表水在甲苯中的饱和溶液的组成,b 代表甲苯在水中的饱和溶液的组成。只要 C_7H_8-H_2O 系统的物系点处于 a,b 两点之间,则必为 a,b 两液共存。

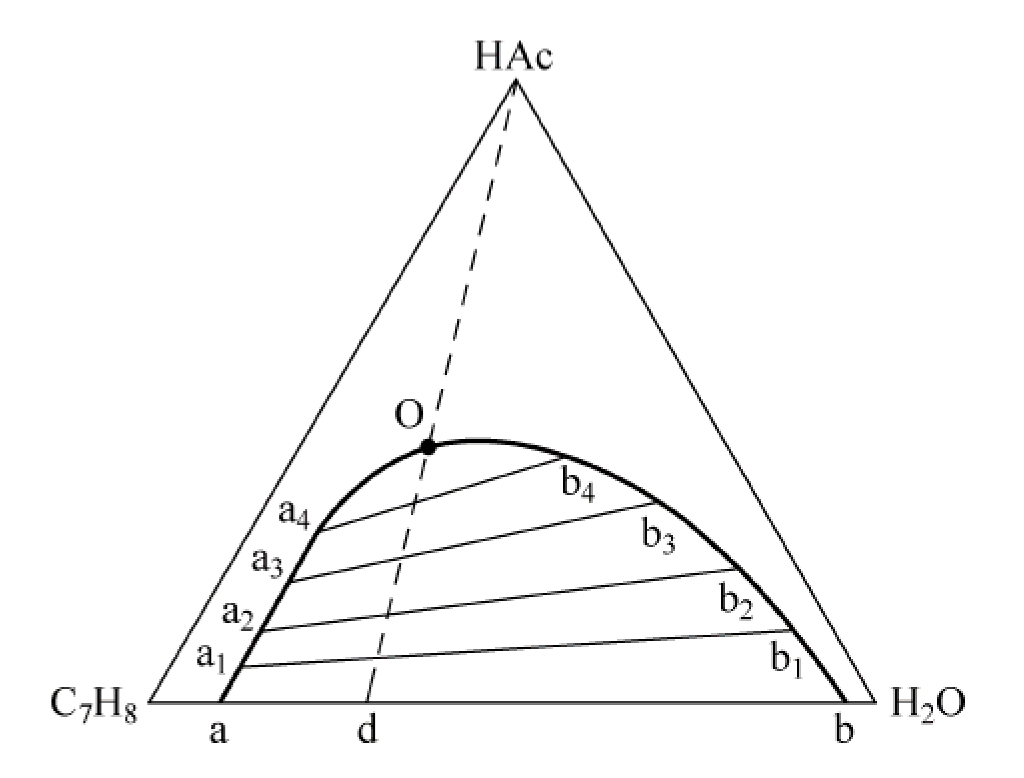


图 6-45 只有一对液体部分互溶的三液系相图

现在假定配制一个物系点为 d 的共轭溶液,若逐渐向该系统中加入醋酸,则物系点由 d 出发沿虚线上移。随着醋酸不断溶入两层溶液中,两层液体的组成连续发生变化。每加入一次醋酸,就测定一次两液层的组成,它们的相点依次为 a_1 和 b_1,a_2 和 b_2,……。两液组成逐渐接近最后变为组成相同,此时成为一相,相点为 O。依次将相点 a,a_1,a_2,…,O 以及 b,b_1,b_2,…,O 相连,便得到图中的帽形平滑曲线。最后将各对共轭溶液的对应相点 a_1b_1,a_2b_2,…,相连,称为连接线。这就是一张有一个液对部分互溶的三液系相图。帽形区以外为单相溶液区,帽形区内为两个溶液共存。当物系点处在两相区时,两相的组成可由通过物系点的连接线的两端读出。请注意,一般情况下连接线与三角形底边并不平行。连接线是根据实验结果绘制的,不能人为地随意杜撰。由图可见,自下而上,连接线越来越短,最后缩为一点 O,称为临界点。

2. 两个液对部分互溶

若有两个液对部分互溶,则相图中有两个帽形区,如图 6-46(a)中,A-B 和 A-C 两对液体部分互溶。在两个帽形区内为两相共存,各相组成可由通过物系点的连接线读出。两个帽形区以外为单相区。当温度降低时,部分互溶区域一般将扩大,最后两个帽形区可互相重合,相图将变为图 6-46(b)的形状,此时 abdc 区为两相共存,其他区域则均为单相。

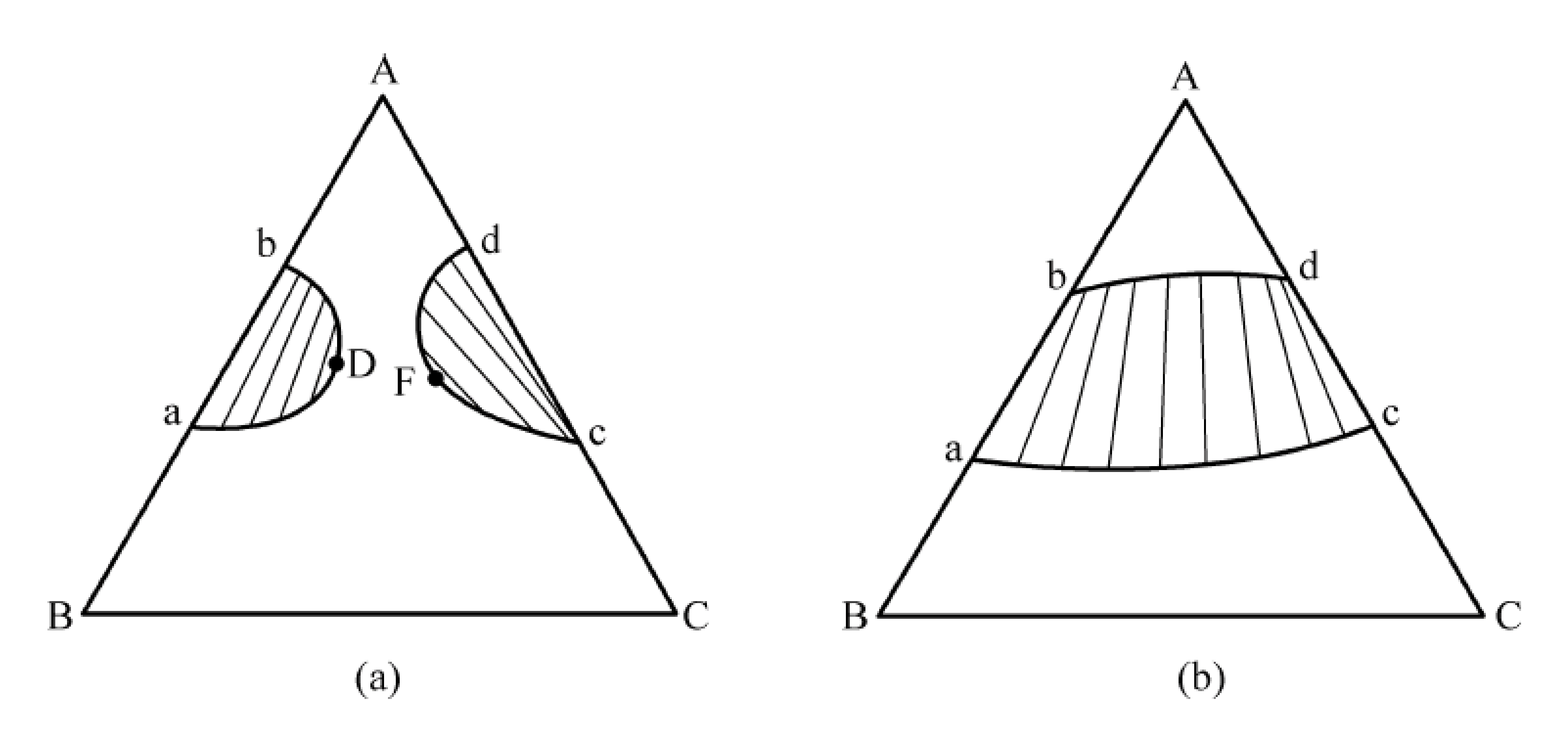


图 6-46　有两对液体部分互溶的三液系相图

3. 三个液对部分互溶

这类三液系的相图，如图 6-47(a)所示，有三个帽形区，即三个两相区，其他区域皆为单相区。当温度降低时，两相区就有可能互相重合，使相图形状发生变化。如果温度降得相当低，三个帽形区便扩大到三者重合，相图变为图 6-47(b)的形状。图中区域 1 为单相区，区域 2 为两相区，区域 3 为三相区。当物系点处在三相区时，由于该区 $f^{*}=3-3+0=0$，三个溶液的组成是不可变的，它们的值分别由 D,E,F 读出，因此，三相区永远是一个三角形区域，三角形的三个顶点就是三个相的相点。

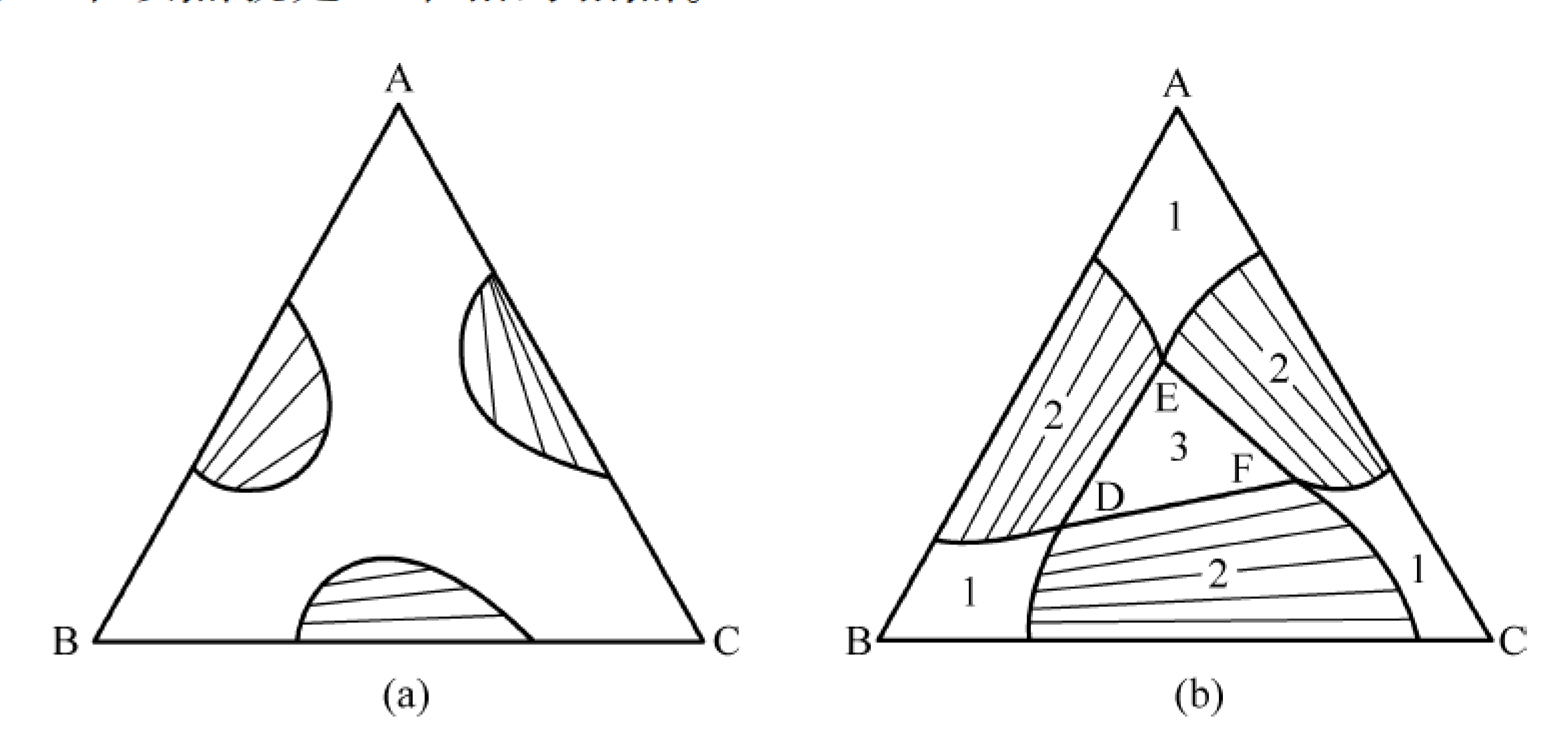


图 6-47　三对液体部分互溶的三液系相图

6.11.3　二盐-水系统的相图

两种盐和水构成的三组分系统在科学研究和生产过程中时常遇到，这类系统的相图各式各样，本节只讨论简单情况：两种盐有一个共同离子；两种盐最多只能形成一种复盐；每一种盐最多只能生成一种水合物。关于这类系统的固-液平衡相图，以下分四种情况分别予以简单介绍。

1. 不形成复盐和水合物

这类系统有 NH_4Cl-NH_4NO_3-H_2O，KNO_3-$NaNO_3$-H_2O，$NaCl$-$NaNO_3$-H_2O，NH_4Cl-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O 等。若以 A 代表水，B 和 C 分别代表两种固体盐，则这类系统的相图如图 6-48 所示。D 和 E 表示该温度下纯 B 和纯 C 在水中的溶解度。若在 B 的饱和水溶液中

(有固体 B 存在)加入 C 盐,每加入一点 C 就测定一次饱和溶液组成,实验表明饱和溶液的相点沿曲线 DF 变化。同样,若在 C 的饱和水溶液中加入 B,则饱和溶液的相点沿 EF 变化。因此,DF 是 B 在含有 C 的水溶液中的溶解度曲线,EF 是 C 在含有 B 的水溶液中的溶解度曲线,F 点是同时饱和了 B 和 C 的饱和溶液的相点。

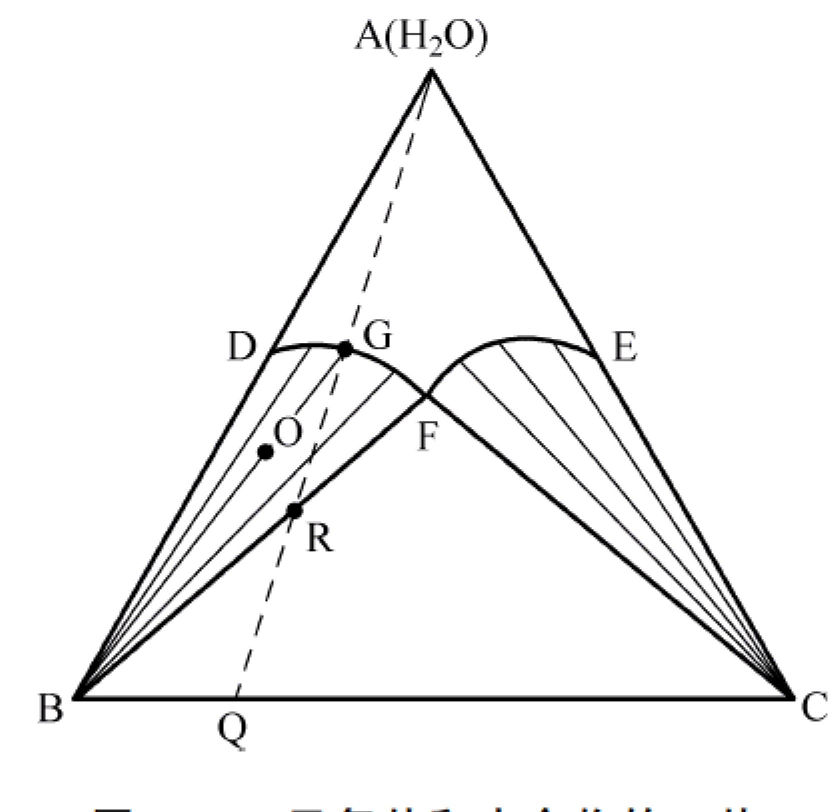


图 6-48　无复盐和水合物的二盐-水系统的相图

DFEAD 区域是不饱和溶液的单相区,扇形区 BDF 是固体 B 与溶液共存,扇形区 CEF 是固体 C 与溶液共存。两扇形区内部的许多条直线是共存两相的连接线,当物系点处在两相区时,两相的组成可由通过物系点的连接线两端读出。例如物系 O 中,一相是纯固体 B,另一相是组成为 G 的溶液,固、液两相的质量比为

$$m(\mathrm{s}):m(\mathrm{l}) = \mathrm{OG}:\mathrm{OB}$$

下部的三角形区域为 B(s)-l(F)-C(s)三相平衡共存。

下面举例说明如何利用相图进行相变分析。Q 代表两盐混合物,且其中 B 含量约为 85%。若往此混合物中逐渐加水,两种盐不断溶入水中,物系点沿虚线 QA 上移。当物系点到达 R 时,C 全部溶解,系统变为 B(s)与溶液两相共存。继续加水,到 G 时 B(s)也全部溶解。如果当物系点刚过 R 点时,停止加水,将系统过滤,便得到纯的 B 固体。这一原理常用于部分分离盐的混合物。只要知道盐混合物的组成及混合物的质量,很容易由相图计算出应加入的水量。显然加水量太少,得不到纯 B;加水量太多,得到的 B 量将减少。

工作中常常需要改变物系点在相图中的位置,除了上述的稀释方法之外,还可用蒸发、加入一种盐或含盐水溶液等方法。有时也用改变温度的方法,虽然改变温度并不改变物系点的位置,但由于相图的形状被改变了,有时可以达到分离和提纯的目的。

2. 形成复盐但不形成水合物

若 B,C 能化合成复盐,B_mC_n,用 D 表示,则其相图如图 6-49 所示,各区域所代表的相态已填于图上。读图及用图方法与图 6-48 相似。属于这类的系统有 NH_4NO_3-$AgNO_3$-H_2O,Na_2SO_4-K_2SO_4-H_2O 等。

3. 不形成复盐而形成水合物

若组分 B 与水能生成水合物 $B\cdot nH_2O$,以符号 D 表示,则相图如图 6-50 所示。其中 E 代表水合物 D 在水中的溶解度,曲线 EF 是 D 在含有 C 的水溶液中的溶解度曲线。各相区的意义已填在图上。相图属于这一类的系统有 Na_2SO_4-NaCl-H_2O 等。这类系统的固-液相图还有其他形式。

如果两种盐 B 和 C 都能生成水合物,分别以 D 和 D′表示,则图 6-51 就是这类系统的相图。其中 EF 和 GF 分别为水合物 D 和 D′的溶解度曲线。各相区的意义已填于图上。图中 DC 之所以用虚线画出,是因为该线也有可能被 D′B 线取代,两者只有一个是稳定的,具体应该画哪一条,要因系统而异,只能通过实验来确定。这类系统的固-液相图还有其他形式。

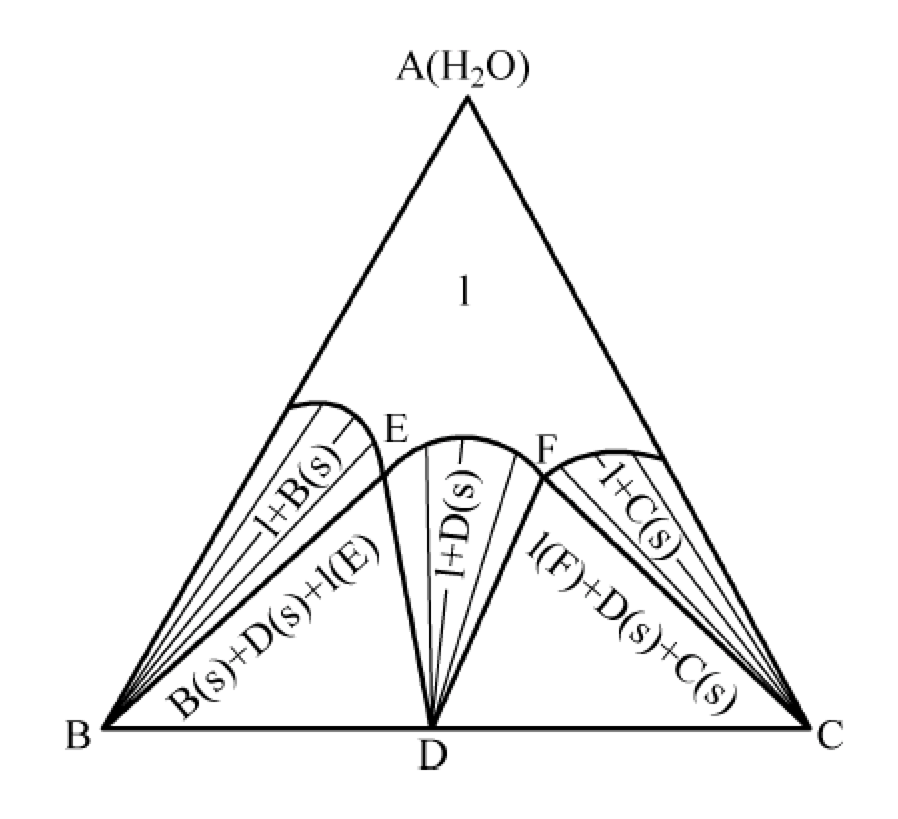


图 6-49 形成复盐的二盐-水系统的相图

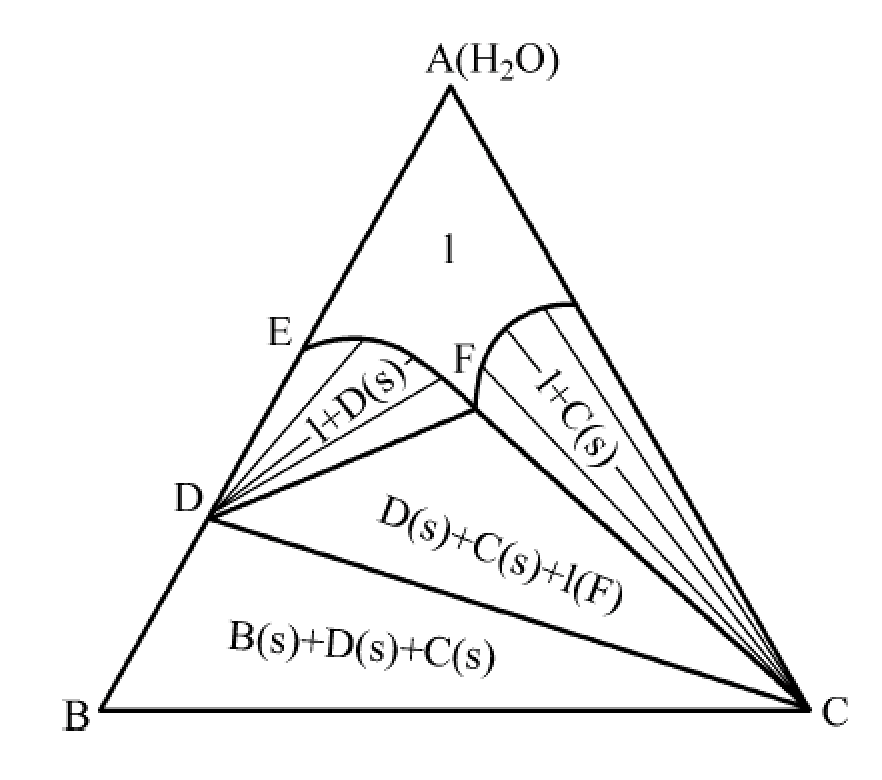


图 6-50 有一种水合物的二盐-水系统的相图

4. 既形成复盐也形成水合物

如果 B,C 能形成一种复盐,用 D 表示,且只有 C 与水生成一种水合物,用 E 表示,则相图如图 6-52 所示,各区域所代表的具体相态已填于图上。这类系统的相图还有其他多种形式。

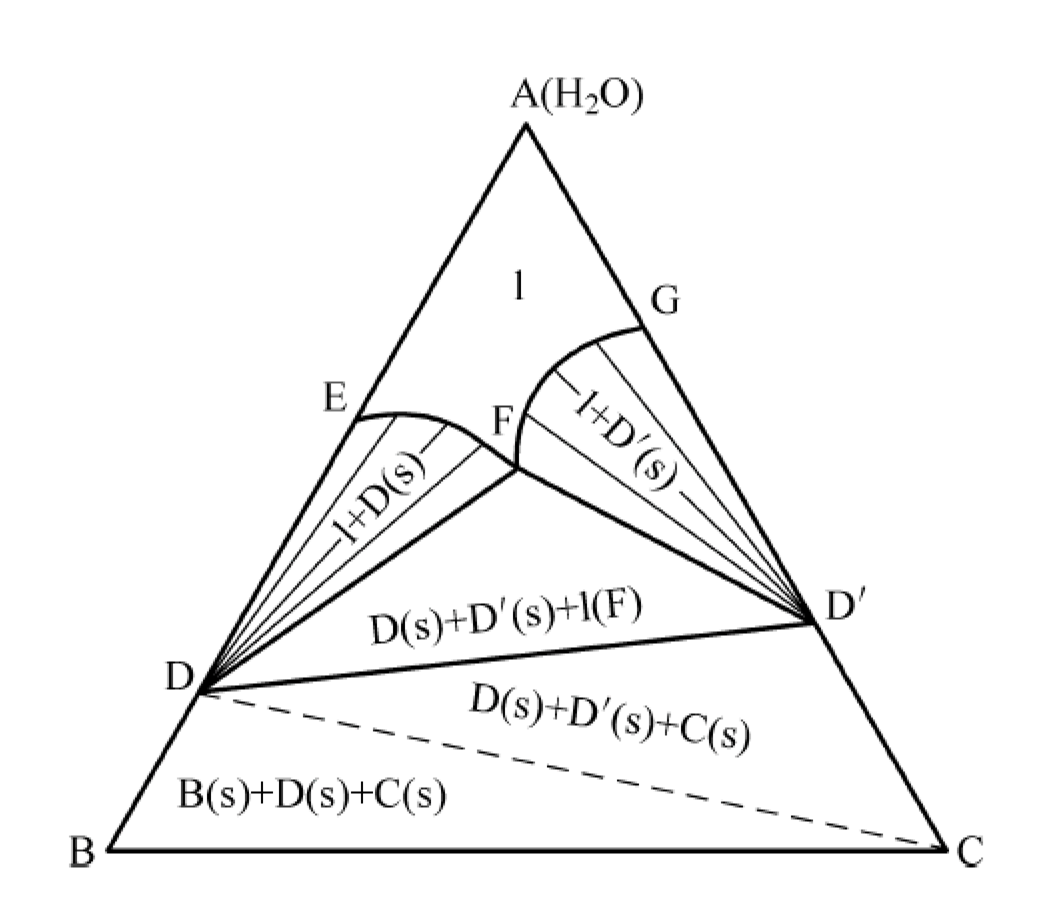


图 6-51 有两种水合物的二盐-水系统的相图

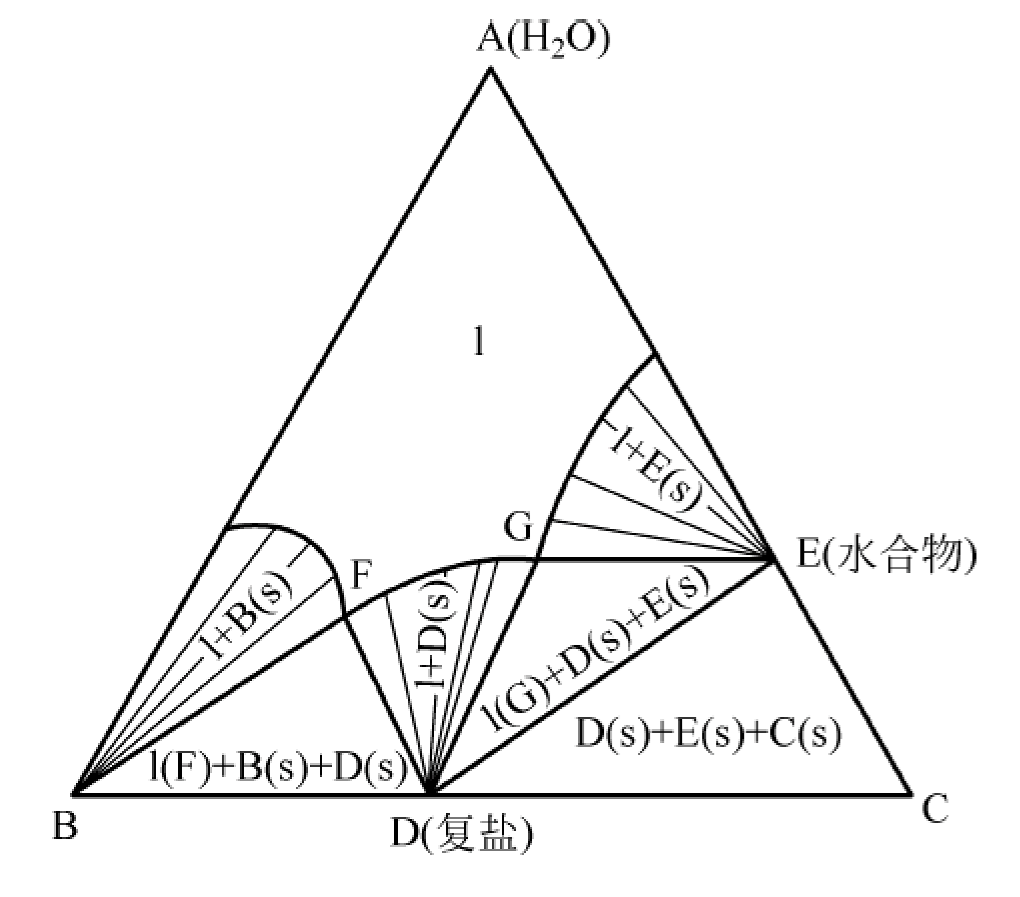


图 6-52 形成复盐和水合物的二盐-水系统的相图

习题

6-1 指出下列各系统的组分数和自由度数:

(1) NH_4Cl(s)部分分解为 NH_3(g)和 HCl(g);

(2) NH_4HS(s)和任意量的 NH_3(g)和 H_2S(g)混合达到平衡;

(3) 常温下 H_2(g)和 O_2(g)的混合物;

(4) NaCl 和 Na_2SO_4 的水溶液;

(5) 在 298K,101325Pa 下,NaCl(s)与其饱和水溶液平衡共存;

(6) $CaCO_3$(s),CaO(s)和 CO_2(g)成平衡;

(7) 101325Pa 下水与蒸气平衡；

(8) 101325Pa 下 NaOH 水溶液与 H_3PO_4 水溶液混合；

(9) 101325Pa 下硫酸水溶液与 $H_2SO_4 \cdot 2H_2O(s)$ 共存；

(10) 含有 K^+，Na^+，SO_4^{2-}，NO_3^- 四种离子的水溶液。

6-2 试用相律解释以下事实：

(1) 若在定压的 $CO_2(g)$ 中将 $CaCO_3$ 加热，在一定温度范围内 $CaCO_3$ 不会分解；

(2) 若保持 $CO_2(g)$ 的压力恒定，只有一个温度能使 $CaCO_3$ 和 CaO 的混合物不发生变化。

6-3 一个系统如图 6-53 所示，其中 aa′是 O_2 的半透膜：

(1) 系统的组分数是几?

(2) 系统含有几相? 并具体指出其相态；

(3) 写出所有的平衡条件，该系统是否处于相平衡?

(4) 求出系统的自由度数。

a

$O_2(g)$ $Ag(s)$ $Ag_2O(s)$	$O_2(g)$ $CCl_4(g)$

a′

图 6-53　6-3 题图示

6-4 Ne 的蒸气压与温度的关系为：

T/K	44.5	39.6	33.0	29.5	27.5	25.9	24.7
$p/p^\ominus$	26.05	13.21	4.17	1.89	1.07	0.640	0.428

试求：(1) Ne(l)的正常沸点；

(2) 在正常沸点时的汽化热；

(3) Trouton 规则常数。

6-5 溜冰鞋下面的冰刀与冰接触的地方，长度为 7.62cm，宽度为 0.00245cm。

(1) 若某人的体重为 60kg，试计算施加于冰的压力；

(2) 在该压力下冰的熔点为多少?

已知 $H_2O(s)$ 的熔化热为 $6.01kJ \cdot mol^{-1}$，冰的密度为 $920kg \cdot m^{-3}$，水的密度为 $1000kg \cdot m^{-3}$。

6-6 甲醇的正常沸点为 65℃，汽化热为 $35.15kJ \cdot mol^{-1}$，由 0.5mol $CHCl_3$ 和 9.5mol CH_3OH 构成的理想溶液的沸点为 62.5℃，试计算在 62.5℃ 时由 1mol $CHCl_3$ 和 9mol CH_3OH 形成的溶液其总蒸气压及气相组成。

6-7 将含有 CO 为 $x(CO)=0.05$ 的光气，在 101325Pa 下通过冷凝器，在 −5℃ 下冷凝成液态光气。试计算生产 1000kg 液态光气过程中，由尾气放空损失的光气质量。已知光气($COCl_2$)的相对分子质量为 99，沸点为 8.3℃，蒸发热为 $24.40kJ \cdot mol^{-1}$。假设 CO(g)不溶于液态光气。

6-8 在 101325Pa 下水的沸点为 100℃，汽化热为 $40.6kJ \cdot mol^{-1}$。

(1) 求 25℃ 时水的蒸气压；

(2) 若某高山上的气压为 79996Pa，求高山上的水的沸点；

(3) 今有压力为 202650Pa 的饱和水蒸气，求其温度。

6-9 从下列事实粗略地绘出醋酸的相图，并指出图中各部分所代表的相态：

(1) 醋酸在蒸气压为 1213Pa 时的熔点为 16.6℃；

(2) 固态醋酸有Ⅰ和Ⅱ两种晶型，两者均较液态醋酸重，且Ⅰ在低压下稳定；

(3) 在 55.2℃，2000$p^\ominus$ 时，Ⅰ和Ⅱ及液相共存；

(4) Ⅰ变成Ⅱ的转换温度随压力的降低而下降；

(5) 醋酸的正常沸点为 118℃。

6-10　已知各温度下，纯 A(l)和纯 B(l)的蒸气压如下：

T/K	353.2	356.2	359.2	362.2	365.2
p_A^* /kPa	74.66	81.33	88.66	96.66	105.32
p_B^* /kPa	53.33	58.00	63.33	69.33	75.99

(1) 设溶液服从 Raoult 定律，试根据上述数据绘制 p-x 图。每一温度画两条线，一条表示溶液蒸气的总压力，一条表示蒸气中 A 的分压。

(2) 从所得的图上，找出各温度下，在 75.99kPa 时沸腾的液相组成，以及与之平衡的气相组成。并求 75.99kPa 时纯 A 的沸点(将所得的数值列成表)。

(3) 根据(2)中数据绘制 75.99kPa 时的 T-x 图，并指出各部分的相态情况。

(4) 某溶液中 $n_A = n_B = 100$mol，在 75.99kPa 下蒸馏，直到沸点升高 0.5K 为止，试求第一滴馏出物和最后一滴馏出物的组成。

(5) 若馏出物的组成取(4)中所得数值的平均值，试求馏出物和剩余物中 A 与 B 的物质的量。

(6) 若对馏出物再进行蒸馏，直至其沸点又升高 0.5K，同样计算第二次的馏出物和剩余物中 A 和 B 的物质的量。

6-11　将 C_6H_5Cl 放入蒸馏瓶中进行水蒸气蒸馏，若室内气压为 101325Pa，已知纯 H_2O(l)和纯 C_6H_5Cl(l)在不同温度下的蒸气压为：

T/K	343	353	363	373
p^* (H_2O)/kPa	31.20	47.33	70.13	101.33
p^* (C_6H_5Cl)/kPa	13.07	19.33	27.73	39.06

试根据上述数据绘出 p-T 图，并求

(1) 水蒸气蒸馏的温度；

(2) 馏出物中 H_2O 与 C_6H_5Cl 的物质的量之比。

6-12　实验测得水(A)-酚(B)系统的数据如下：

t/℃	2.6	23.9	29.6	32.5	38.8	45.7	50.0	55.5	59.8	60.5	61.8	65.0
w_B(水层)/%	6.9	7.8	7.5	8.0	7.8	9.7	11.5	12.0	13.6	14.0	15.0	18.5
w_B(酚层)/%	75.6	71.2	70.7	69.0	66.6	64.4	62.0	60.0	57.7	55.5	54.0	50.0

(1) 绘该系统的液-液相图；

(2) 若在 38.8℃时将 50g 水和 50g 酚混合，平衡后水层和酚层的组成及质量各为多少？

6-13　Pb 的熔点为 600K，Ag 的熔点为 1234K，Pb 与 Ag 的低共熔温度为 578K，Pb 的摩尔熔化热为 4.853kJ · mol^{-1}，设熔液是理想的，试计算低共熔物的组成。

6-14　HAc 和 C_6H_6 系统的相图如图 6-54 所示。

(1) 指出各区域的相态和自由度数；

(2) 低共熔点为 265K，含苯为 64%，试问将含苯 75%及 25%的溶液各 100kg，由 293K 冷却时，首先析出的固体是何物？最多析出多少千克？

(3) 试述将含苯 75%及 25%的溶液冷却到 263K 的过程中的相态变化，画出步冷曲线。

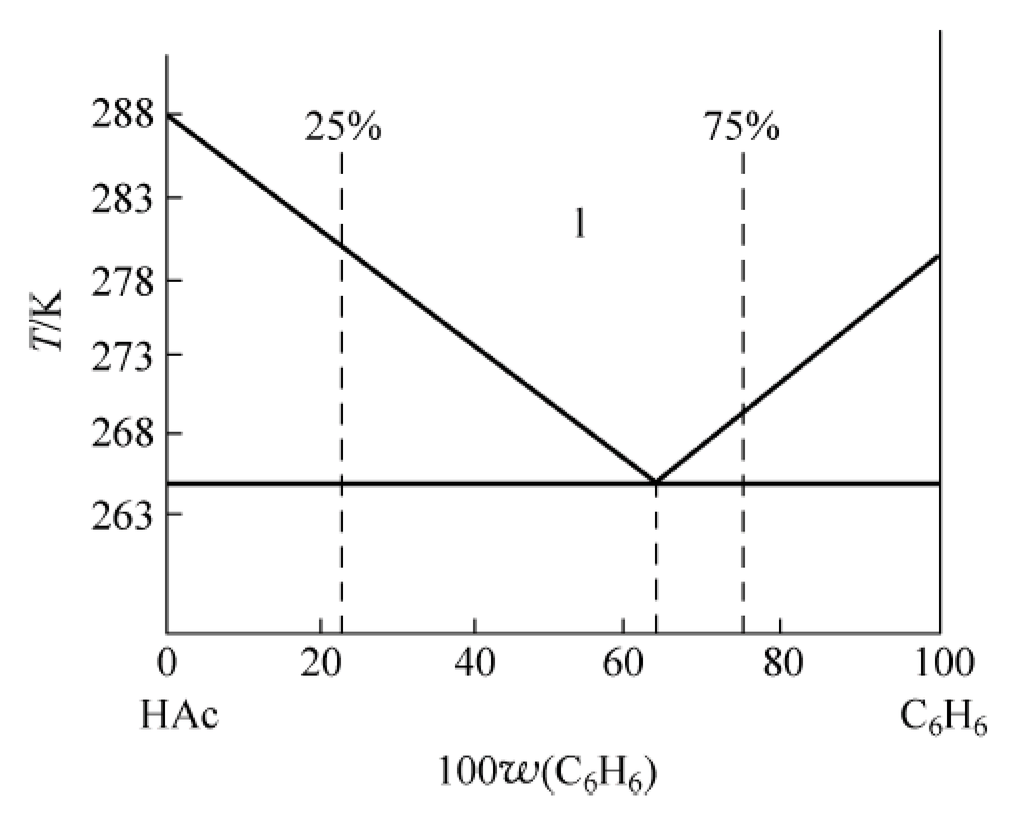


图 6-54　6-14 题图示

6-15　Bi-Zn 系统的相图如图 6-55 所示，若以含 Zn 40%的熔融物 100g 由高温冷却。试计算：

(1) 温度刚到 416℃时，组成为 A 的液相和组成为 C 的液相各为多少克？

(2) 在 416℃，组成为 C 的液相恰好消失时，组成为 A 的液相和固体 Zn 的质量各为多少克？

(3) 温度刚降到 254℃时，固体 Zn 和组成为 E 的熔融物各为多少克？

(4) 全部凝固时系统有几相，各为多少克？

6-16　补全金属 A-B 的相图(图 6-56)，指出各相区的相态。分别画出组成为 a，b，c 的三个系统从高温逐渐冷却到低温的步冷曲线，并说明冷却过程中系统的变化情况。

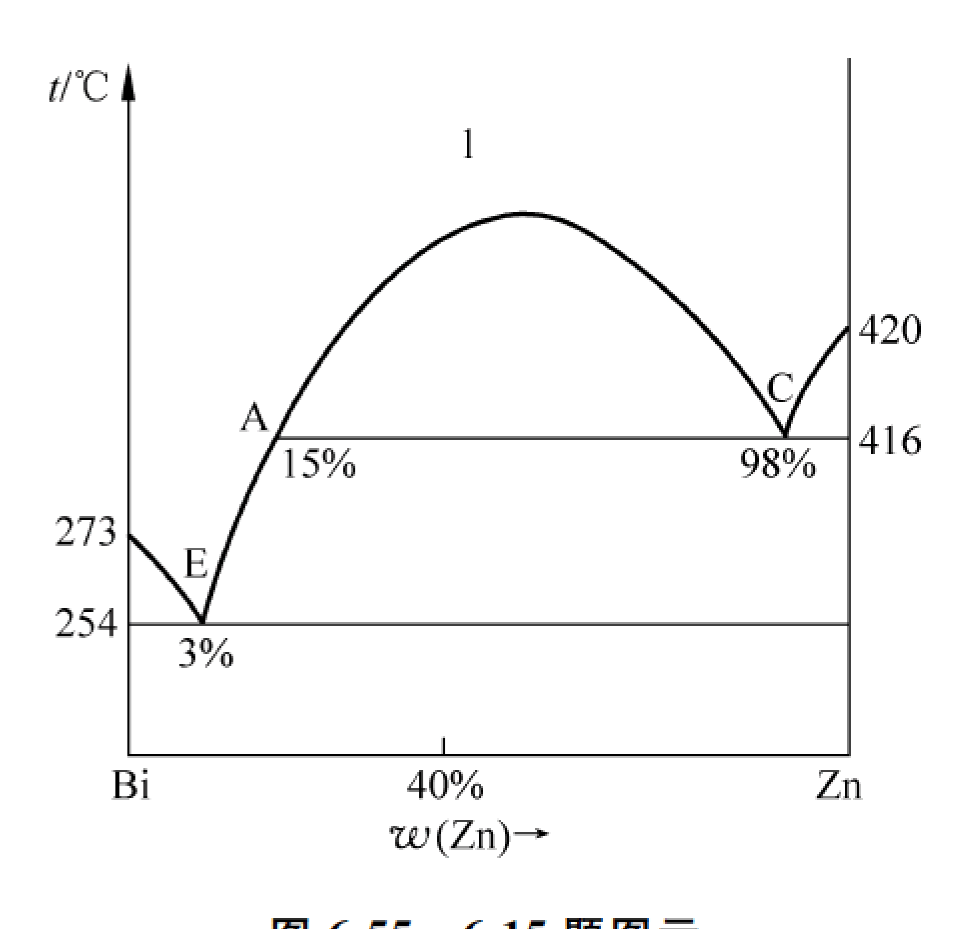


图 6-55　6-15 题图示

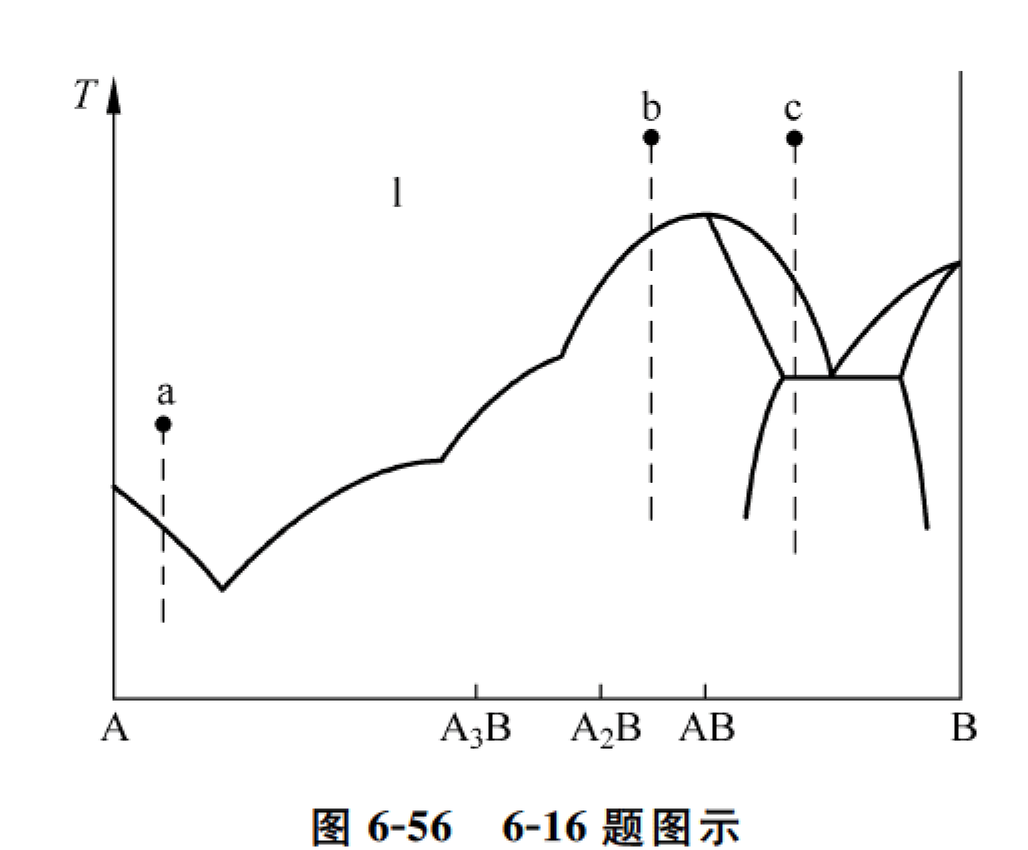


图 6-56　6-16 题图示

6-17　Ni-Cu 系统从高温逐渐冷却时，得到下列数据，试画出相图，并指出各相区的相态。其中 t_1 为开始结晶的温度，t_2 为结晶终了的温度。

w(Ni)/%	0	10	40	70	100
t_1/℃	1083	1140	1270	1375	1452
t_2/℃	1083	1100	1185	1310	1452

(1) 今有含 Ni 50%的合金，使之从 1400℃冷却到 1200℃，问在什么温度开始有固体析出？此时析出的固相组成如何？最后一滴熔液凝结时的温度是多少？此时熔液的组成

如何？

(2) 试问把浓度为 30% Ni 的合金 250g 冷却到 1200℃时，Ni 在熔化物和固体中的数量各为多少克？

6-18　对 FeO-MnO 系统，已知 FeO 和 MnO 的熔点分别为 1370℃ 和 1785℃。在 1430℃，含 30%和 60% MnO(质量分数)的二固溶体间发生转熔变化，与其平衡的液相组成为 15% MnO。在 1200℃时，两个固溶体的组成分别为 26%和 64% MnO。

(1) 试绘制此二元系统的相图；

(2) 指出各区域的意义；

(3) 当一含 28% MnO 的二组分系统由 1600℃缓慢冷至 1200℃时，简述系统中发生的一系列变化。

6-19　298.2K 时 H_2O-C_2H_5OH-C_6H_6 所组成的三组分系统，在一定浓度范围内，部分互溶而分为二层。共轭层的组成如下表：

第一层		第二层
w/%(C_6H_6)	w/%(C_2H_5OH)	w/%(H_2O)
1.3	38.7	
9.2	50.8	
20.0	52.3	3.2
30.0	49.5	5.0
40.0	44.8	6.5
60.0	33.9	13.5
80.0	17.7	34.0
95.0	4.8	65.5

(1) 试画出该三元系统的相图和连接线；

(2) 今有 25g 某乙醇水溶液，含乙醇 46%，拟用苯萃取其中的乙醇，若用 100g 苯一次萃取，能从水溶液中萃取出多少乙醇？

6-20　H_2O-Na_2SO_4-NaCl 系统在 298K，101325Pa 条件下，得到下列资料：

饱和溶液(w_B)		与下列相呈平衡
80% H_2O	0 Na_2SO_4	NaCl
85% H_2O	0 NaCl	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
75% H_2O	10% Na_2SO_4	NaCl+Na_2SO_4
75% H_2O	15% Na_2SO_4	Na_2SO_4+$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

(1) 粗略画出该三元相图，标出各区的相态；

(2) 今有某溶液，组成为 5% NaCl，5% Na_2SO_4，90% H_2O，试说明该溶液蒸发至干的相变情况。

6-21　纯水在一定温度下有一定的蒸气压。为什么纯水在大气(大气的压力及组成恒定)中，在一定温度下仍有一定的蒸气压呢？试根据相律，分析下列几种可能的情况，对上述结论加以论证：

(1) 近似认为空气不溶于水；

(2) 空气可溶于水，但把整个空气视为二种物质；

(3) 空气中包括数种气体。

6-22　化合物 A 能分解成 B 和 C：A=B+C。已知系统自纯 A 出发，试分别用相律描述下列四种情况：

(1) A,B,C 皆是气体；

(2) 系统呈气相(A+B+C)和液态 A 两相；

(3) 液相和气相中都含 A,B,C；

(4) 液相中无 C，气相中有 A,B,C。

6-23　液体 A 在 319K 时蒸气压为 6666Pa，它比同温下固体 A 的蒸气压高 67Pa。当 318K 时，该液体的蒸气压又比固体高 133Pa，已知液体 A 的蒸发热 $\Delta_l^g H_m = 37.66\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，求：

(1) 固体 A 的熔点；

(2) 固体 A 的熔化热和升华热。

6-24　水的蒸气压与温度的关系为：

$$\lg(p/\text{Pa}) = A - \frac{2121}{T/\text{K}}$$

(1) 将 10g 水引入体积为 10dm^3 的真空容器中，问 323K 时尚有多少水没有汽化？

(2) 逐渐升高温度，在什么温度时水全部变为水蒸气？假设水蒸气是理想气体。

6-25　(1) 单组分系统的相变热 $\Delta H = f(T,p)$，则

$$\text{d}\Delta H = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p \text{d}T + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T \text{d}p$$

请根据此全微分式推出单组分系统两相平衡时的相变热 ΔH 随温度变化的关系(即 Planck 方程)为

$$\frac{\text{d}\Delta H}{\text{d}T} = \Delta C_p + \frac{\Delta H}{T} - \Delta H\left(\frac{\partial \ln\{\Delta V\}}{\partial T}\right)$$

(2) 证明 Planck 方程应用于汽化及升华时变为下面近似公式：

$$\frac{\text{d}\Delta H}{\text{d}T} = \Delta C_p$$

6-26　在压力 p 时，乙酸乙酯(组分 1)与乙醇(组分 2)形成恒沸物，此恒沸物的沸点为 56.3℃，试由下式求算此恒沸物的蒸气总压及其组成：

$$\lg\gamma_1 = \frac{1}{\left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2}\right)^2}, \quad \lg\gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{Bx_2}{Ax_1}\right)^2}$$

式中 $A=0.394$，$B=0.375$，γ_1 和 γ_2 分别为组分 1 和组分 2 在溶液中的活度系数。已知 56.3℃时纯液体的蒸气压为 $p_1^* = 47.996\text{kPa}$，$p_2^* = 39.730\text{kPa}$。

6-27　H_2O-NaCl 系统，在 −21℃有一个低共熔点，此时冰、$NaCl \cdot 2H_2O(s)$和 $w(NaCl) = 22.3\%$ 的溶液平衡共存。在 −9℃时不稳定化合物 $NaCl \cdot 2H_2O$ 分解生成 NaCl(s) 和 27% 的溶液。已知无水 NaCl 在水中溶解度受温度影响不大(当温度升高时溶解度略有增加)，

(1) 粗略绘出该系统的相图；

(2) 在 -10℃时将 10g 冰投入 100g 浓度为 10%的溶液中，冰是否会融化？为什么？

(3) 在 -10℃时，欲使(2)中的冰融化，应如何做？

(4) 有 100g 25%的溶液，冷却时可得到纯 NaCl(s)吗？

(5) 如欲使(4)中溶液浓缩至 30%，须蒸发掉多少水？

(6) 将上述的 30%的溶液冷却，最多可得多少 NaCl 固体？

6-28　溴化钾在水中的溶解度 S 与温度的关系如下：

t/℃	0	20	40	60	80	100
S/(g/100g 水)	54	64	76	86	95	104

又知当 KBr 浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，溶液的冰点比纯水降低 3.29℃，

(1) 绘制 H_2O-KBr 相图，并估计其低共熔点的温度。

(2) 今有 100℃的 KBr 饱和溶液 100g，使之冷却到 20℃，得到一批 KBr 晶体。过滤后，所得晶体溶于水，蒸发溶液，直到 100℃达到饱和为止。然后再冷却到 20℃。如此又得到 KBr 晶体。试计算在经重结晶后所得纯 KBr 的质量分数(即经重结晶后所得纯 KBr 的质量为原溶液质量的百分之几)。

(3) 若使 100℃的 KBr 饱和溶液冷到 20℃，滤去第一批结晶后蒸发母液，使之再在 100℃时饱和，然后再冷到 20℃，如此又得到第二批结晶，试问所得 KBr 的总质量分数为多少？

6-29　图 6-57 为 SiO_2-Al_2O_3 在高温区间的相图。SiO_2(s)有鳞石英和白硅石两种变体，且在低温下前者稳定。化合物 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$(C)有不相合熔点。

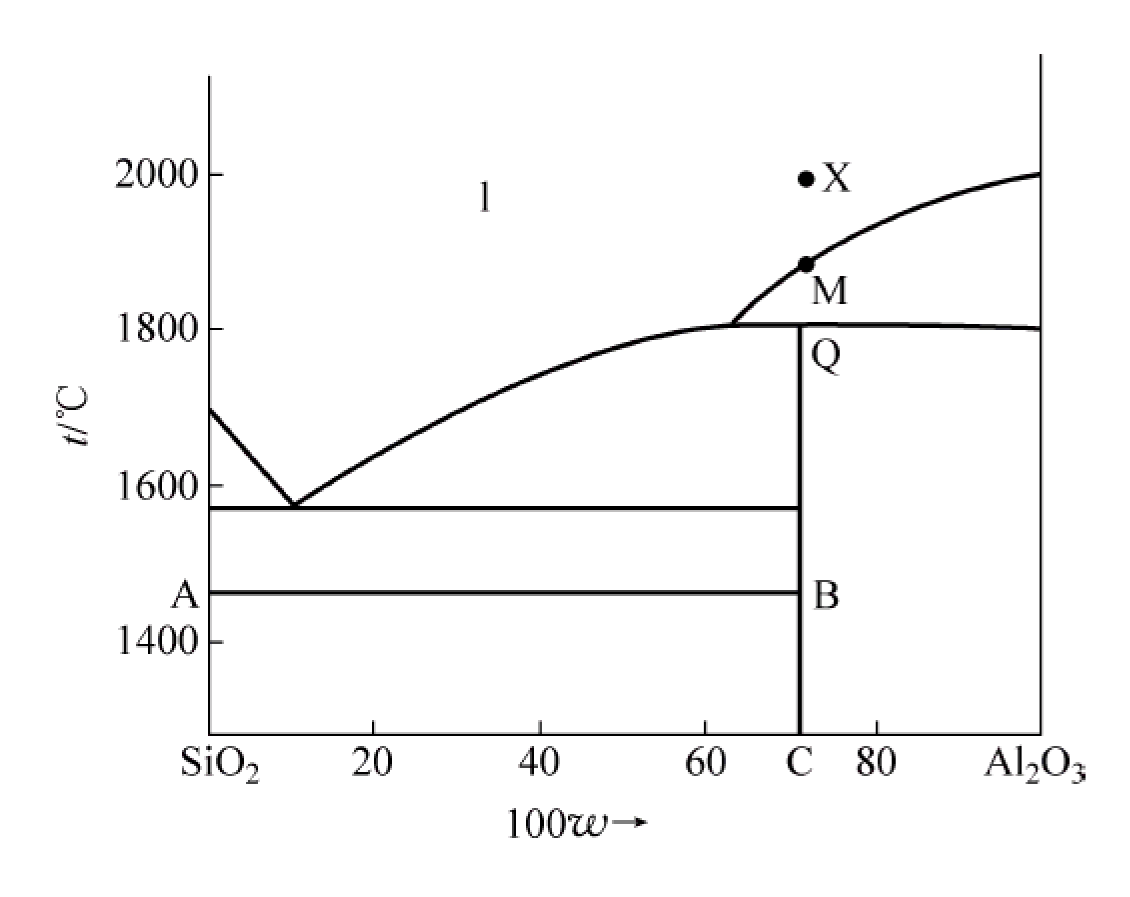


图 6-57　6-29 题图示

(1) 指明各区所代表的相态，并指出物系点 X，M，Q 的相态；

(2) AB 线为几相区，并指明其相态；

(3) 指出 SiO_2 从 1400℃升温至 1800℃时所发生的相变情况；

(4) 现在需一种以刚玉(即 Al_2O_3 固体)为骨架，外表包以一定厚度莫来石(即 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$)结构的催化剂载体，根据相图应如何考虑从现成的刚玉粉来制取这样的产品？

6-30　金属 A 和 B 分别在 1200℃和 1600℃熔化，热分析指出：在 1400℃含有 10%(质量分数)B 的熔液与含有 20%B、30%B 的两固溶体呈三相平衡；在 1250℃含有 75%B 的熔

液与含 65%B,90%B 的两固溶体呈三相平衡;有一化合物 A_2B_2 在 1700℃熔化。根据以上资料,粗略地画出相图;标出各区的相态;画出组成为 25%B 和 90%B 的熔液的步冷曲线,并说明曲线上各转折点处的相变情况。

6-31　在图 6-58 所示各相图(T-x 图)中,指出各相区、线、点的意义,并用相律分析;若系统沿着水平虚线自左向右,请说明系统状态的变化;若物系点沿垂直虚线下移,请说明系统的状态变化并画出步冷曲线:

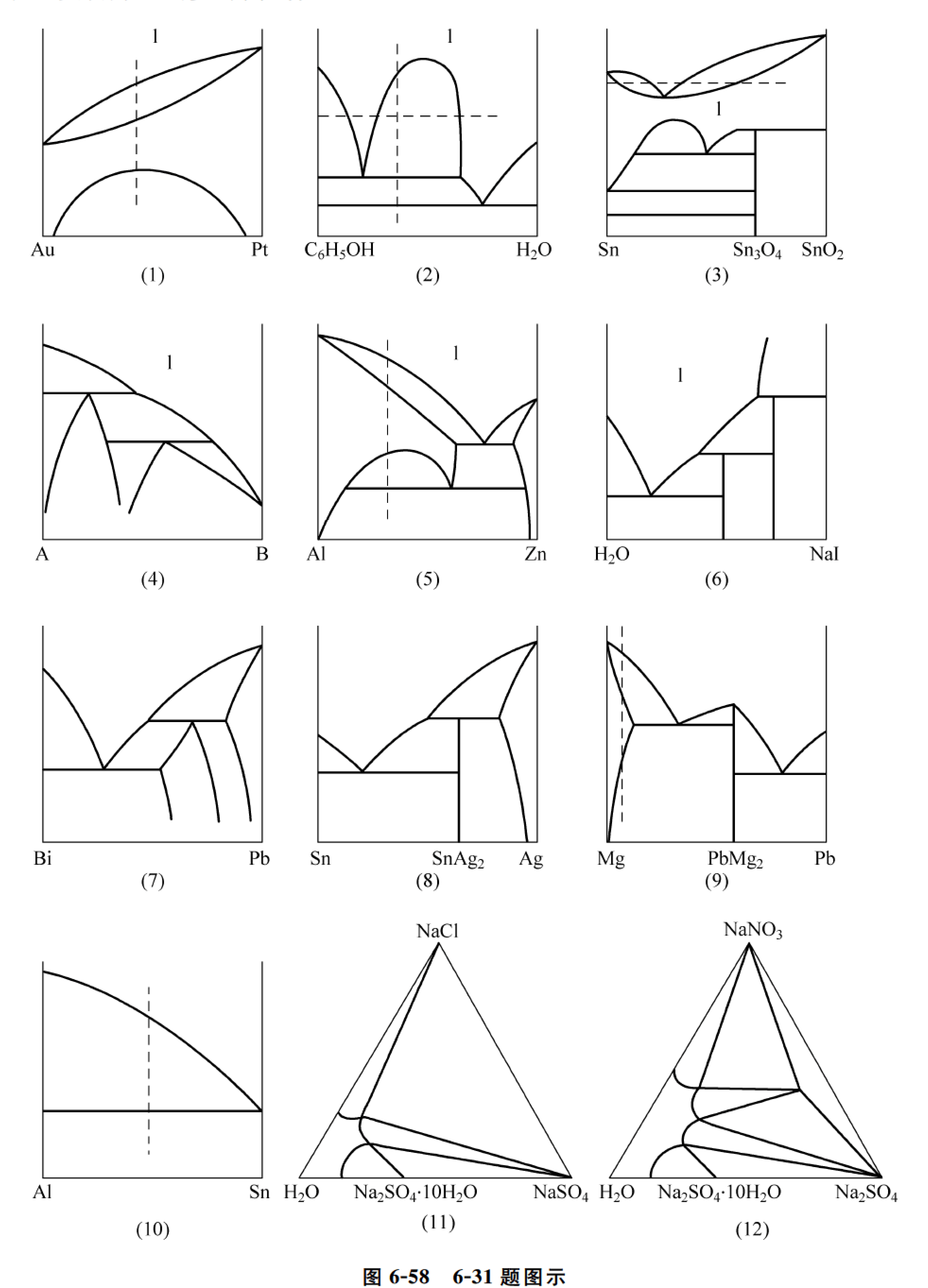
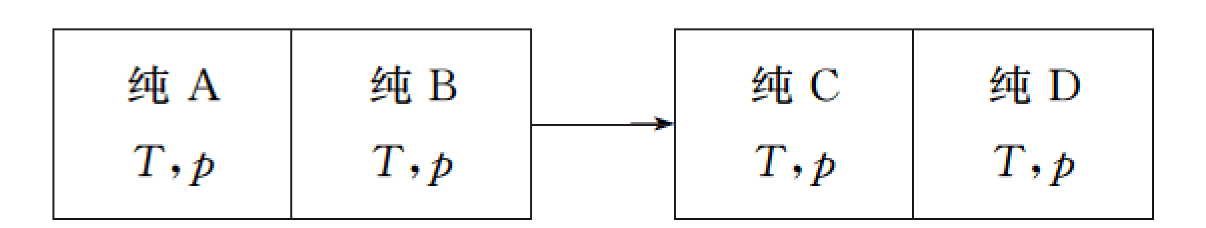


图 6-58　6-31 题图示

第7章 化学平衡

化学变化与相变不同。相变时,分子的运动状态及分子间的聚集方式发生改变,但分子作为基本粒子本身没有破坏,所以系统中分子的种类与数量是守恒的；化学反应是分子变革的过程,系统中原子的种类与数目是守恒的,但分子的种类和数目却是改变的。本章将用热力学方法(即宏观的方法)讨论化学反应的方向、限度及其影响因素。

在前几章,我们曾讨论过化学反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$,反应模型如下：



即纯态的反应物变为纯态的产物。照这种模型,反应系统的 Gibbs 函数变

$$\Delta G = G_{产物} - G_{反应物}$$
$$= [G^*(C,T,p) + G^*(D,T,p)] - [G^*(A,T,p) + G^*(B,T,p)]$$

根据 Gibbs 函数减少原理,若 $G_{产物} < G_{反应物}$,即 $\Delta G < 0$,则只有当反应物全部变为产物时,系统的 Gibbs 函数值才最低,这说明化学反应应该进行到底。绝大多数化学反应的实际情况并非如此,它们与上述模型不同,相互混合的反应物变为产物混合物,而且先反应生成的产物与尚未反应的反应物相混合。例如溶液中的反应、气体反应均是如此,因此,多数反应系统中存在着物质的混合过程,而混合过程的 Gibbs 函数变 $\Delta_{mix}G < 0$,即混合过程使系统的 Gibbs 函数降低。这就是说,纯的产物并不是反应系统 Gibbs 函数值最低的状态。实际情况应该是：初态为反应物,随着反应进行,系统中反应物逐渐减少,产物逐渐增多,最后在一定条件下化学反应达到限度,此时的系统为平衡混合物。反过来,如果在同样的温度及压力下系统中全部是产物,此时系统的 Gibbs 函数值并不是最低,根据 Gibbs 函数减少原理,系统必自发地向着 G 减少的方向变化,即反应逆向进行,最终也成为一个平衡混合物,因此,化学反应可正向进行,也可逆向进行。这就是化学平衡问题。

在一定条件下,反应正向进行还是逆向进行；平衡位置在哪里；平衡混合物的特点是什么；如何按照人们的需要改变化学反应的平衡位置等,这些问题将在本章得以解答。

7.1 化学反应的方向和限度

*7.1.1 非平衡系统的热力学性质

正在发生化学反应的系统是非平衡系统,因为其中尚未达到物质平衡。对于非平衡系统,有无状态函数的确定值呢？这一问题不可笼统回答,要具体分析。

热力学状态函数中,p,V,T,U,S 是基本函数,只要它们都能确定,其他函数 H,A,G,μ_B 等就可确定。严格说,只有平衡系统才有状态函数的确定值,然而对非平衡系统,在某一时刻,上面五个基本函数若都有定值,则此刻所有热力学函数均有定值。下面以化学势 μ_B

作为强度性质的代表,以 Gibbs 函数 G 作为容量性质的代表进行讨论。将非平衡系统分为以下两种情况。

1. 系统未达物质平衡,但处于热平衡、力学平衡且各相内部组成均匀

这种非平衡系统的特点如下:

(1) 系统内部的 T,p 均匀。若存在化学反应,必须不以爆炸的速度进行,否则热平衡及力学平衡将被破坏。

(2) 各相浓度均匀。若存在相变,物质在相间的传递速度必小于扩散速度,否则将导致各相内部组成不均匀。

由于化学势 μ_B 是温度、压力和浓度的函数,所以在这样的非平衡系统中,μ_B 是有意义的,各相中的 μ_B 有确定值。例如在某温度下,一个正发生合成氨反应的容器中,$\mu(H_2)$,$\mu(N_2)$和 $\mu(NH_3)$每时每刻都有确定值,随着反应进行,$\mu(H_2)$和 $\mu(N_2)$值逐渐减小而 $\mu(NH_3)$值逐渐增大。再如,在等温等压下,一块固体 NaCl 正往其不饱和水溶液中溶解,若用 $\mu(\mathrm{NaCl,s})$和 $\mu(\mathrm{NaCl,sln})$分别代表 NaCl 在固相及溶液相中的化学势,则此时 $\mu(\mathrm{NaCl,s})>\mu(\mathrm{NaCl,sln})$,溶解过程中 $\mu(\mathrm{NaCl,sln})$值逐渐增大,直至 $\mu(\mathrm{NaCl,sln})=\mu(\mathrm{NaCl,s})$,溶液饱和,溶解停止。

下面讨论这种非平衡系统的容量性质。

如果系统未达化学平衡,例如 298.15K,101325Pa 时,H_2,O_2 和 $H_2O(g)$的混合物在催化剂的作用下正发生化学反应。若在某一时刻突然将催化剂取走,系统变为一个组成不变的气体混合物,此时系统的状态代表取走催化剂时系统的瞬间情况。此状态下系统的 U 和 S 分别为

$$U = U^*(H_2) + U^*(O_2) + U^*(H_2O) + \Delta_{mix}U$$

$$S = S^*(H_2) + S^*(O_2) + S^*(H_2O) + \Delta_{mix}S$$

其中 $U^*(H_2)$和 $S^*(H_2)$分别代表系统中的 H_2 若以纯态存在时的内能和熵,其他类同;$\Delta_{mix}U$ 和 $\Delta_{mix}S$ 为制备此混合物过程的混合内能和混合熵,它们的值可由第一定律和第二定律求得。因此,该混合物有确定的 U 和 S 值,所以,反应系统在任意时刻都有确定的 U 和 S 值,根据 $G=U+pV-TS$,G 也有定值。

如果系统未达相平衡,例如图 7-1 所示,NaCl(s)正向水中溶解。在某时刻突然在相界面 AB 处插一块隔板,溶解过程停止。此时系统的状态代表插入隔板时系统的瞬间情况。此状态下系统的 U 和 S 分别为

$$U = U(\mathrm{sln}) + U(\mathrm{NaCl})$$

$$S = S(\mathrm{sln}) + S(\mathrm{NaCl})$$

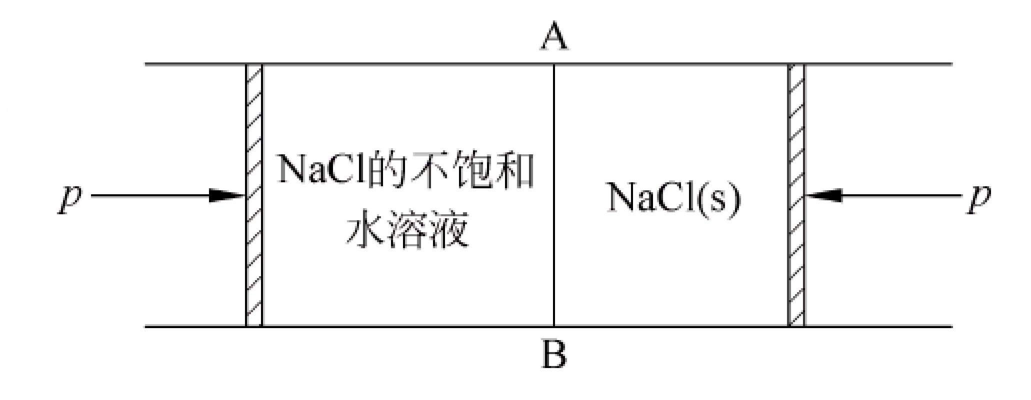


图 7-1　非相平衡系统

括号中的“sln”代表溶液相,“NaCl”代表固体 NaCl,因此,在溶解过程中,任一时刻系统都有确定的 U 和 S 值,因而有确定的 G 值。

以上我们以 μ_B 和 G 为代表讨论了这种非平衡系统的热力学性质,其他性质可以类推。由此可得出结论:对于处于热平衡和力学平衡且各相组成均匀但不成物质平衡的系统,其强度性质和容量性质可能随时间变化,但在任一时刻都有确定的值。例如在等温等压下,正发生化学反应的系统中,系统的 G 及各物质的 μ_B 均随时间变化,但在确定时刻均有定值。

2. 系统不处于热平衡,或不处于力学平衡,或相中浓度不均匀

以非热平衡系统为例讨论,例如许多化学反应系统中,由于热传递不好形成温度梯度,在同一时刻,系统无确定温度,因而化学势无确定值。如果沿梯度方向将系统分成许多足够小的薄片,如图 7-2,每一片上的温度基本恒定,然后我们可以确定每一片的 p,V,T,U,S,从而确定 G。整个系统的 G 是各片 G 值之和。对于不处于力学平衡或相中浓度不均匀的系统可类似处理。因此,得出结论:对于不处于热平衡或不处于力学平衡或相中浓度不均匀的非平衡系统,其强度性质往往没有确定值,而容量性质任一时刻都有确定值。

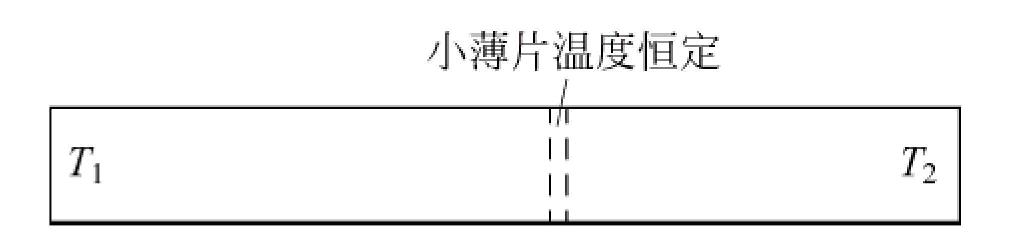


图 7-2　非热平衡的系统

7.1.2　化学平衡的条件

在讨论化学势的意义时曾指出,化学平衡的条件是:产物的化学势等于反应物的化学势,即产物与反应物的化学势之代数和为 0。对于反应

$$0=\sum_B \nu_B B \tag{7-1}$$

平衡的条件为

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0 \tag{7-2}$$

若式(7-2)不成立,反应表现为单向进行:若 $\sum_B \nu_B\mu_B < 0$,即产物的化学势小于反应物的化学势,则反应正向进行;若 $\sum_B \nu_B\mu_B > 0$,则反应逆向进行。例如反应:

$$2NO + O_2 \xlongequal{\quad} 2NO_2$$

$$2\mu(NO_2) - 2\mu(NO) - \mu(O_2) < 0,\quad \text{反应向右}$$

$$2\mu(NO_2) - 2\mu(NO) - \mu(O_2) > 0,\quad \text{反应向左}$$

$$2\mu(NO_2) - 2\mu(NO) - \mu(O_2) = 0,\quad \text{化学平衡}$$

在多数情况下,化学反应系统的温度和压力是恒定的。假设在一个巨大的反应混合物系统中发生了 1mol 反应(7-1),则可认为此过程中各物质的化学势不变化,系统的 Gibbs 函数变为

$$\Delta G = \int_T^T - S\mathrm{d}T + \int_p^p V\mathrm{d}p + \sum_B \int_{n_{B,1}}^{n_{B,2}} \mu_B \mathrm{d}n_B$$

其中 $n_{B,1}$ 和 $n_{B,2}$ 分别代表反应前后系统中所含物质 B 的物质的量。若设 $\Delta n_B = n_{B,2} - n_{B,1}$ 且由于等温等压,则上式为

$$\Delta G = \sum_B \mu_B \Delta n_B$$

当反应进度 $\Delta\xi = 1\text{mol}$ 时,物质的量的变化 Δn_B 在数值上恰等于方程式中该物质的计量系数 ν_B,所以

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B \tag{7-3}$$

由此式可以看出,上面用 $\sum_B \nu_B\mu_B$ 讨论化学反应的方向和限度,在等温等压条件下就等于用 $\Delta_r G_m$ 判断,二者是统一的。所不同的是 Gibbs 函数判据要求等温等压,而化学势判据则适用于任何情况。严格说,两者都要求无非体积功。

化学反应系统的 G 时刻都有确定的值,随着反应进行它是连续变化的,据热力学基本关系式,其微分为

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

据式(2-50),

$$dn_B = \nu_B d\xi$$

所以

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \nu_B\mu_B d\xi$$

在等温等压条件下,上式变为

$$dG = \sum_B \nu_B\mu_B d\xi$$

即

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B\mu_B \tag{7-4}$$

或

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G_m \tag{7-5}$$

式(7-4)和式(7-5)表明以下三点:

(1) 在化学反应发生时,由于 $\Delta_r G_m \neq 0$,即 $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} \neq 0$,反应系统的 G 随时改变,所以在固定温度压力下 $G=G(\xi)$。

(2) 等温等压下化学反应的 Gibbs 函数变随时改变,即 $\Delta_r G_m = f(\xi)$,表明 $\Delta_r G_m$ 是即时性的,因此,对于正在发生化学反应的系统,在谈论 $\Delta_r G_m$ 值时,是针对特定时刻而言的。随反应进行,ξ 增加,反应物的 μ_B 降低,产物的 μ_B 增加,因而 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B\mu_B$ 增加,即化学反应的 $\Delta_r G_m$ 值逐渐增大:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0$$

或

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} > 0 \tag{7-6}$$

(3) 当化学反应达平衡时,$\Delta_r G_m = 0$,即

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0 \tag{7-7}$$

式(7-7)和式(7-6)表明,在化学平衡时系统的 G 有最小值 G_{min}。

将以上讨论用 G-ξ 曲线表示,便得图 7-3,图中符号“eq”表示化学平衡。由图可以看出,等 T 等 p

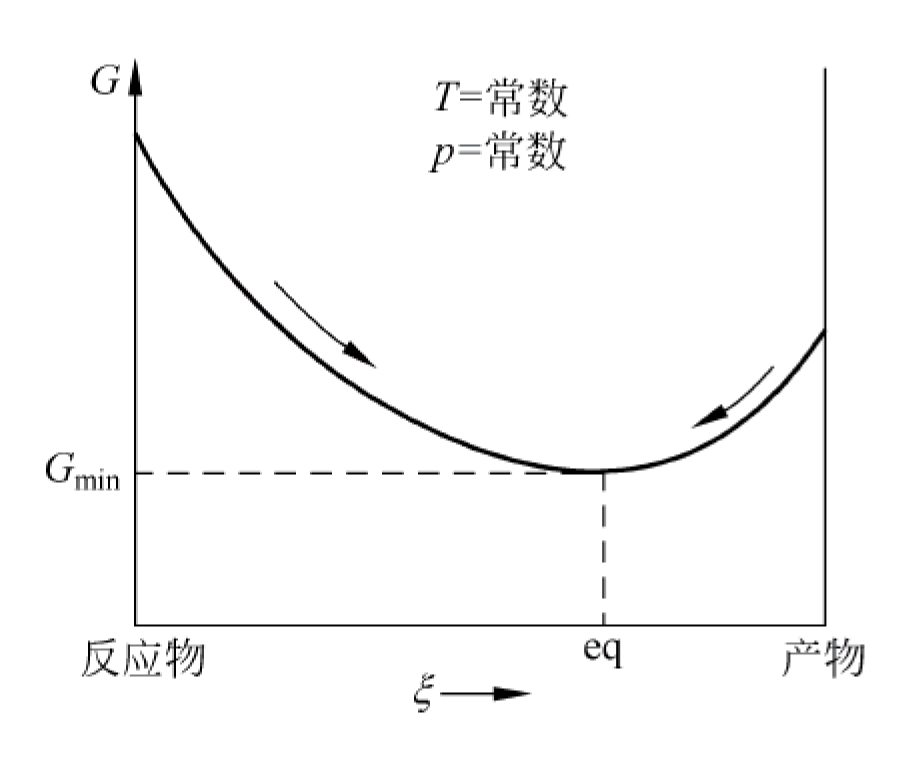


图 7-3 化学反应过程中 G 随 ξ 的变化

下，平衡状态是 G 值最小的状态。系统总是自动地趋向平衡状态。在平衡位置左边，$(\partial G/\partial \xi)_{T,p}<0$，即 $\Delta_r G_m<0$，反应正向进行；在平衡位置右边，$(\partial G/\partial \xi)_{T,p}>0$，即 $\Delta_r G_m>0$，反应逆向进行。

化学反应达到平衡时有什么特点？人们希望用一个量来描述化学平衡，利用热力学原理，人们找到了一个重要的量——平衡常数。

7.1.3 平衡常数的导出

根据式(7-2)，反应达平衡时：

$$\sum_B \nu_B \mu_B = 0$$

将化学势通式(5-121)代入，得

$$\sum_B \nu_B (\mu_B^{\ominus} + RT\ln a_B + F_B) = 0$$

即

$$\sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus} + RT\sum_B \ln a_B^{\nu_B} + \sum_B \nu_B F_B = 0 \tag{7-8}$$

其中 $\sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus}$ 的意义为，当系统中各物质均处于标准状态时，化学势的代数和。根据式(7-3)，我们定义

$$\sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus} \tag{7-9}$$

其中 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 称做化学反应的标准摩尔 Gibbs 函数变，它的值只决定于温度。于是式(7-8)可以写成

$$\Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln\left(\prod_B a_B^{\nu_B}\right) + \sum_B \nu_B F_B = 0$$

整理后得

$$-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT} = \ln\left(\prod_B a_B^{\nu_B}\right) + \sum_B \frac{\nu_B F_B}{RT}$$

即

$$\exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = \prod_B a_B^{\nu_B} \cdot \exp\sum_B \frac{\nu_B F_B}{RT} \tag{7-10}$$

式(7-10)是任意化学反应达平衡时服从的关系。

为了方便，将上式左端的指数函数用符号 $K^{\ominus}$ 表示，称做标准平衡常数，简称为平衡常数，即定义

$$K^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) \tag{7-11}$$

由于 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 只决定于温度，所以 $K^{\ominus}$ 只是 T 的函数，$K^{\ominus}=f(T)$。也就是说，在指定温度下，不论反应在什么压力下进行，其 $K^{\ominus}$ 都是一个确定不变的常数，这就是 $K^{\ominus}$ 叫做平衡常数的原因。

由化学势的知识可知，式(7-10)的右端，在通常情况下是一个与 T，p 及浓度有关的多元函数，但在平衡时它与 $K^{\ominus}$ 相等。可见，这一个多元函数，在平衡时变为 T 的一元函数，即在平衡条件下：

$$\prod_B a_B^{\nu_B} \cdot \exp\sum_B \frac{\nu_B F_B}{RT} = f(T)$$

此式表明,在一定温度下一个化学反应达平衡后,不论其平衡组成及压力如何,$\prod_B a_B^{\nu_B} \cdot \exp\sum_B \frac{\nu_B F_B}{RT}$ 总有唯一不变的数值。

平衡常数的定义式(7-11)还可以写成

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus \tag{7-12}$$

此式将平衡常数与热力学量联系起来,是一个重要的关系式。

平衡常数描述化学反应达平衡时的特点,在处理化学平衡问题时具有最重要的作用,对它必须有深刻的认识。

7.1.4　化学反应方向的判断

图 7-3 很直观地告诉我们化学反应的方向和限度,即通过曲线 G-ξ 的斜率$(\partial G/\partial\xi)_{T,p}$ 的符号(也就是 $\Delta_r G_m$ 的符号)来判断。以下讨论如何计算 $\Delta_r G_m$ 的值。

在一个巨大的反应混合物系统中,是否可能发生化学反应;如果可能,其方向如何?原则上可通过 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$ 的值判断,但由于 μ_B 的绝对值不知道,所以在具体处理问题时必须把此式变成一个方便实用的公式。将化学势的通式代入上式得

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \sum_B \nu_B(\mu_B^\ominus + RT\ln a_B + F_B)\\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln\left(\prod_B a_B^{\nu_B}\right) + \sum_B \nu_B F_B\\ &= -RT\ln K^\ominus + RT\ln\left(\prod_B a_B^{\nu_B}\right) + \sum_B \nu_B F_B\end{aligned} \tag{7-13}$$

式中 a_B 代表系统中物质 B 的活度;ν_B 为反应方程式中 B 的计量数;$\prod_B a_B^{\nu_B}$ 是各物质活度的 ν_B 次幂的连乘积,简称反应的活度积,用符号 J 表示。例如,在某个指定的 H_2,N_2,NH_3 混合物中,反应

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

$$J = \frac{a^2(NH_3)}{a^3(H_2)a(N_2)}$$

现在看式(7-13)中的 $\sum_B \nu_B F_B$ 。对于气体 $F_B=0$;对于液体和固体物质,F_B 代表一个积分,积分值一般很小,当系统压力不十分高时 $F_B \approx 0$,因此在具体的数值运算时总是认为 $\sum_B \nu_B F_B \approx 0$,于是式(7-13)简化为

$$\Delta_r G_m = -RT\ln K^\ominus + RT\ln J \tag{7-14a}$$

此式称做化学反应等温式。其中 T 是反应温度,$K^\ominus$ 是反应的平衡常数,J 是反应的活度积。此式可方便地用于计算 $\Delta_r G_m$。

化学反应等温式表明,$\Delta_r G_m$ 的正负取决于 $K^\ominus$ 与 J 的相对大小,因此只要测得或求得 $K^\ominus$ 与 J 的相对大小,就可方便地确定系统中化学反应的方向和限度:

$$J\begin{cases}<K^{\ominus} & \text{反应正向进行}\\ >K^{\ominus} & \text{反应逆向进行}\\ =K^{\ominus} & \text{化学平衡}\end{cases} \tag{7-14b}$$

在等温下，$K^{\ominus}$ 不随系统状态的改变而变化，而 J 是随系统的状态变化的。图 7-3 中，曲线上各点对应着系统的不同组成，曲线上各点的 $K^{\ominus}$ 相同而 J 不同。在平衡点之左均为 $J<K^{\ominus}$，在平衡点之右均为 $J>K^{\ominus}$，在平衡点处 $J=K^{\ominus}$。

在前面曾谈到，关系式 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}$ 是重要的。为能彻底掌握它，必须对 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $K^{\ominus}$ 有深刻的理解，下面两节分别予以讨论。

7.2　化学反应的标准摩尔 Gibbs 函数变

7.2.1　$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的意义

因为 $\Delta_r G_m^{\ominus}=\sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus}$，所以 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是指系统中参与反应的所有物质都处在各自的标准状态时，发生 1mol 反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 后系统 G 值的改变。也可理解为，由标准状态的反应物变为标准状态的产物时，1mol 反应的 Gibbs 函数变。例如，某溶液中反应 A＋B→C 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是指下面反应过程的 $\Delta_r G_m$：

$$\mathrm{A}(\mathrm{l},T,p^{\ominus})+\mathrm{B}(\mathrm{l},T,p^{\ominus})\xrightarrow{\Delta_r G_m^{\ominus}}\mathrm{C}(\mathrm{l},T,p^{\ominus}) \tag{1}$$

用以描述状态的各变量，除 T 外其他均为常数，所以 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 只与 T 有关；显然过程(1)是按规定Ⅰ选择物质的标准状态的。若按规定Ⅱ选标准状态，则 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的意义是下面过程的 $\Delta_r G_m$：

$$\mathrm{A}\begin{pmatrix}T,p^{\ominus},x_A=1\\ \text{服从 Henry 定律}\end{pmatrix}+\mathrm{B}\begin{pmatrix}T,p^{\ominus},x_B=1\\ \text{服从 Henry 定律}\end{pmatrix}\xrightarrow{\Delta_r G_m^{\ominus}}\mathrm{C}\begin{pmatrix}T,p^{\ominus},x_C=1\\ \text{服从 Henry 定律}\end{pmatrix} \tag{2}$$

若各物质分别选不同形式的标准状态，例如 A 按规定Ⅰ，而 B 和 C 按规定Ⅱ等等，则可写出许多初末状态不同的过程。

由于以上过程(1)和(2)中物质的状态不同，所以状态函数的变化不同，即两个 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 不同。因此，上面所说的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 只与 T 有关，是指在众多的客观因素(如 T,p,x 等)中，$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 只是 T 的函数。可见 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的值还与如何选标准状态这一主客因素有关。主观因素是人为的，情况比较复杂，一般不宜过多讨论。习惯上，对于液相反应，各物质同按规定Ⅰ或同按规定Ⅱ两种方法选取标准状态。对于有固体参加的反应，固体物质总是选处于反应温度下压力为 101325Pa(即 $p^{\ominus}$)的纯固体作标准状态，而气体总是选处于反应温度及 $p^{\ominus}$ 下的纯理想气体。

化学反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r G_m$ 有不同的意义。$\Delta_r G_m$ 是反应系统处在任意指定情况下反应的 ΔG，而 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 则是在一种特定情况(处于标准状态)下反应的 ΔG。显然二者所对应的状态不同，它们的值也不同，不可混为一谈。

7.2.2　$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的计算

$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的计算一般有下面三种方法。

1. 用公式 $\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}$ 计算 $\Delta_r G_m^{\ominus}$

公式中 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 分别为在温度 T 时反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 的标准摩尔焓变和标准摩尔

熵变,它们的计算方法已在第一定律和第二定律中讨论过。

例 7-1　利用热力学数据手册计算 298.15K 时下述反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$:

$$CO_2(g) + 2NH_3(g) \longrightarrow H_2O(g) + CO(NH_2)_2(s)$$

解:298.15K 时 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可由物质的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据求得,$\Delta_r S_m^\ominus$ 可由物质的标准熵数据求得。由手册查得如下数据:

物　质	$CO_2(g)$	$NH_3(g)$	$H_2O(g)$	$CO(NH_2)_2(s)$
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	−393.51	−46.19	−241.83	−333.19
$S_m^\ominus/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	213.64	192.51	188.72	104.60

$$\begin{aligned}
\Delta_r H_m^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus \\
&= \Delta_f H_m^\ominus(H_2O) + \Delta_f H_m^\ominus[CO(NH_2)_2] - \Delta_f H_m^\ominus(CO_2) - 2\Delta_f H_m^\ominus(NH_3) \\
&= (-241.83 - 333.19 + 393.51 + 2 \times 46.19)kJ \cdot mol^{-1} \\
&= -89.13kJ \cdot mol^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r S_m^\ominus &= \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus \\
&= S_m^\ominus(H_2O) + S_m^\ominus[CO(NH_2)_2] - S_m^\ominus(CO_2) - 2S_m^\ominus(NH_3) \\
&= (188.72 + 104.60 - 213.64 - 2 \times 192.51)J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \\
&= 305.34J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}
\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\
&= -89.13 \times 10^3 J \cdot mol^{-1} - 298.15 \times (-305.34)J \cdot mol^{-1} \\
&= 1.86 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}
\end{aligned}$$

如果反应温度不是 298.15K,则先求出 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15K)$,然后再利用物质的热容数据及熵数据,通过设计途径的方法计算反应温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$,这方面的内容已在第一定律和第二定律中介绍,此处不再重述。

2. 由物质的标准生成 Gibbs 函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

在标准状态下,由稳定单质生成 1mol 化合物 B,此反应的 Gibbs 函数变称为化合物 B 的标准生成 Gibbs 函数,用符号 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示。显然,任何物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 就是该物质生成反应的 Gibbs 函数变,而稳定单质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 等于零。各种化合物的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 可通过 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与 $\Delta_f S_m^\ominus$(标准生成熵)求得。由于 $\Delta_f H_m^\ominus$ 可由量热实验得出,而且 $\Delta_f S_m^\ominus$ 也可由量热数据依据热力学第三定律的规定熵求出,因此 $\Delta_f G_m^\ominus$ 完全可由量热实验得到。298.15K 时各种化合物的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 均可从物理化学手册中查到。

很容易证明,对于反应 $0 = \sum_B \nu_B B$,有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus \tag{7-15}$$

此式表明,反应的标准摩尔 Gibbs 函数变等于各物质的标准生成 Gibbs 函数之代数和,即产

物的标准生成 Gibbs 函数减去反应物的标准生成 Gibbs 函数。可见由标准生成 Gibbs 函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的方法与由标准生成焓计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的方法完全相同。

例 7-2　由物质的标准生成 Gibbs 函数计算例 7-1 中反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。

解：由热力学手册查得数据如下：

物　质	$CO_2(g)$	$NH_3(g)$	$H_2O(g)$	$CO(NH_2)_2(s)$
$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	−394.38	−16.63	−228.59	−197.15

所以

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(H_2O) + \Delta_f G_m^\ominus[CO(NH_2)_2] - \Delta_f G_m^\ominus(CO_2) - 2\Delta_f G_m^\ominus(NH_3)\\ &= (-228.59 - 197.15 + 394.38 + 2\times 16.63)kJ\cdot mol^{-1}\\ &= 1.90kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

可见，这种方法使用起来比第一种方法方便简单，因此通常使用第二种方法。

3. 通过标准电极电势或标准电动势数据计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

如果反应可以设计成电池，则可采用此法计算这类反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。关于这种方法将在电化学平衡一章中讨论。

*7.2.3　$\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 的近似线性关系及其应用

在公式

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

中，每一项都随温度而变化。若忽略反应过程的热容变化，即近似认为产物的热容与反应物没有差异，则据 Kirchhoff 定律可知，$\Delta_r H_m^\ominus$ 与 T 无关，$\Delta_r S_m^\ominus$ 也与 T 无关。因此，如果已知 298.15K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$，就可以得到下列近似关系：

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(298.15K) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15K) \tag{7-16}$$

此式表明，$\Delta_r G_m^\ominus$ 与 T 近似成线性关系。虽然这只是个近似关系，但它使用方便。以下介绍它在两个方面的应用。

1. 估算不同温度下的平衡常数

由于大多数化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15K)$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus(298.15K)$ 都可以根据手册容易地求出，从而由式(7-16)求得任意温度下的 $\Delta_r G_m^\ominus$，进而算出该温度下的平衡常数。

例 7-3　利用热力学手册数据估算合成氨反应 $N_2(g)+3H_2(g)=\!=\!=2NH_3(g)$ 在 698K 时的平衡常数。

解：由手册中查得 298.15K 时各物质的标准生成焓和标准熵如下：

物　质	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$
$N_2(g)$	0	191.489
$H_2(g)$	0	130.587
$NH_3(g)$	−46.19	192.50

由此算得

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(298.15K) = 2\times(-46.19)kJ\cdot mol^{-1} = -92.38kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f S_m^{\ominus}(298.15K) = (2\times192.50-191.489-3\times130.587)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = -198.25J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

698K 时

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = [-92.38\times10^3-698\times(-198.25)]J\cdot mol^{-1} = 45999J\cdot mol^{-1}$$

所以

$$K^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-45999}{8.314\times698}\right) = 3.61\times10^{-4}$$

2. 估算化学反应的方向和转折温度

在判断一个实际化学反应的方向时,一般只能用 $\Delta_r G_m$ 而不能用 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。但是根据等温式 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln J$,如果一个反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的绝对值很大,则 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的符号就决定了 $\Delta_r G_m$ 的符号。在这种情况下,通常可以用 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 直接估算反应的方向。一般来说,当 $|\Delta_r G_m^{\ominus}| >$ $40kJ\cdot mol^{-1}$ 时,这种估算才是无误的,即 $\Delta_r G_m^{\ominus} < -40kJ\cdot mol^{-1}$ 时反应一般正向进行,$\Delta_r G_m^{\ominus} > 40kJ\cdot mol^{-1}$ 时反应一般逆向进行。例如,298.15 时,反应

$$Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow ZnO(s)$$

的 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -318.2kJ\cdot mol^{-1}$,故可大致推断在通常情况下反应将自动向右进行。由计算可知,欲使反应逆向进行,则 J 必须大于 5.6×10^{55},即 O_2 的分压要小于 3.2×10^{-110} kPa 才能使 $\Delta_r G_m > 0$,这实际上是很难办到的。由于空气中 O_2 的分压总是大于此值,所以 Zn 在空气中能自动氧化成 ZnO。

当各种物质都处在标准状态时,化学反应的方向用 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 来判断。如果 $\Delta_r G_m^{\ominus} > 0$,则各物质在标准状态时反应不能发生。但是,对于某些反应却可以改变温度使之变得能够进行,即只有当温度变到某个值使得 $\Delta_r G_m^{\ominus} = 0$ 时才转为可能,因此,将 $\Delta_r G_m^{\ominus} = 0$ 时所对应的温度称为化学反应的转折温度,用符号 T_r 表示。据近似公式(7-16)可得

$$T_r = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15K)}{\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15K)}$$

例如,由手册中查得分解反应

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15K) = 177.9kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta_r S_m^{\ominus}(298.15K) = 160.5J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$,所以 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15K) = 130.0kJ\cdot mol^{-1} > 0$。可见在 298.15K,101325Pa 下该反应不能进行,但可由上式求得转折温度

$$T_r = \frac{177.9\times10^3}{160.5}K = 1108K$$

即在 101325Pa 下,当温度至少升高到 1108K 时 $CaCO_3$ 才可能自动分解,此结果与实验值 1170K 大致相符,这说明式(7-16)有一定的实用价值。

7.3　关于平衡常数的讨论

有关平衡常数的基本概念，大家在前修课程中已经了解。在 7.1.3 节中我们由热力学原理导出了 $K^{\ominus}$，说明了平衡常数的存在。本节的任务是，进一步讨论平衡常数的意义、数值以及影响它的因素等具体问题从而在更高层次上理解平衡常数。

7.3.1　平衡常数的意义

化学反应达平衡时，$\Delta_r G_m=0$。据化学反应等温式知，此时 $K^{\ominus}$ 与 J 相等，记作

$$K^{\ominus} \xlongequal{\text{eq}} J \tag{7-17a}$$

或

$$K^{\ominus} = J^{\text{eq}} \tag{7-17b}$$

其中符号"eq"代表化学平衡，J^{eq} 称为平衡活度积(在许多教科书及文献中也常将它写作 K_a)。所以上式可简单叙述为：平衡常数等于平衡活度积。为了方便，我们不再区别平衡常数 $K^{\ominus}$ 和平衡活度积 J^{eq}①，将 J^{eq} 也叫平衡常数。例如，反应 A+2B=2C 的平衡常数为

$$K^{\ominus} = \frac{a_C^2}{a_A a_B^2}$$

其中 a_A，a_B，a_C 分别为反应达平衡时 A，B，C 的活度。活度可理解为校正浓度或有效浓度，所以 $K^{\ominus}$ 值越大，表明平衡系统中产物 C 的含量越高，即反应进行的程度越大。可见，平衡常数是反应限度的标志。任何生产过程都希望多生产产品，单从平衡角度说，应增大平衡常数，这就需要了解影响平衡常数的因素。

7.3.2　影响平衡常数的因素

1. 温度

由公式 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}$ 可知，$K^{\ominus}$ 只是 T 的函数。将此式写成

$$\ln K^{\ominus} = \frac{-1}{R}\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{T}$$

对 T 求导数：

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^{\ominus}}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{R}\left[\frac{\partial\left(\dfrac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{T}\right)}{\partial T}\right]_p$$

将 Gibbs-Helmholtz 公式代入上式右端，得

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^{\ominus}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2} \tag{7-18}$$

此式描述平衡常数与温度的关系：对于吸热反应，$\Delta_r H_m^{\ominus}>0$，升高温度时平衡常数增大；对放热反应，$\Delta_r H_m^{\ominus}<0$，升高温度时平衡常数减小。反应热的值(严格说是绝对值)越大，则温

① 严格说，$K^{\ominus}$ 与 J^{eq} 是有区别的，有关这方面的内容本书不再讨论。

度对平衡常数的影响越显著。

若将 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 近似视为常数,将式(7-18)在 T_1 到 T_2 之间积分得

$$\ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{7-19}$$

其中 $K_1^{\ominus}$ 和 $K_2^{\ominus}$ 分别代表 T_1,T_2 时的平衡常数。式(7-19)虽然只是个近似公式,但在已知一个温度下的平衡常数时,可方便地用于求另一个温度下的平衡常数。很容易证明,式(7-19)与式(7-16)等价。

温度是影响平衡常数的客观因素。以下两个主观因素也会使平衡常数的值发生变化。

2. 标准状态的选择

上节曾经提到,如果人为地选取不同的标准状态,则 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 值不同,必然导致平衡常数的变化。关于这一点将在 7.3.3 节专门讨论。

3. 反应方程的写法

同一个化学反应,方程式可采用不同写法,它们的计量数 ν_B 不同,由 $K^{\ominus} = J^{eq} = \prod_B a_B^{\nu_B}$ 知,ν_B 的变化会使平衡常数值变化。例如,700K 时光气的分解反应

$$COCl_2 = CO + Cl_2$$

平衡常数为

$$K^{\ominus} = \frac{a(CO)a(Cl_2)}{a(COCl_2)}$$

若将方程式写作

$$3COCl_2 = 3CO + 3Cl_2$$

则平衡常数为

$$K^{\ominus\prime} = \frac{a^3(CO)a^3(Cl_2)}{a^3(COCl_2)}$$

可见 $K^{\ominus\prime} = (K^{\ominus})^3$,即两个反应方程是 3 倍关系,平衡常数则为立方关系。另外,正逆反应的平衡常数也不相等,而是互为倒数关系。因此,在涉及平衡常数的数值时应该具体写出反应方程式。

应该注意,物质标准状态的选择和反应方程的写法虽然能够改变平衡常数的数值,但并不影响一个化学反应的平衡特性。因此,人们通常说 $K^{\ominus}$ 只是温度的函数,记作 $K^{\ominus} = f(T)$。

平衡常数的存在是服从相律要求的。例如对理想气体反应 A+B ══ C+D,平衡常数

$$K^{\ominus} = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \frac{(p_C/p^{\ominus})(p_D/p^{\ominus})}{(p_A/p^{\ominus})(p_B/p^{\ominus})} = \frac{p_C p_D}{p_A p_B}$$

根据相律,该系统组分数 $K=3$,相数 $\phi=1$,所以当温度固定时自由度 $f^* = 3-1+1=3$。这表明在 p_A,p_B,p_C,p_D 等四个平衡分压中只能有三个独立改变。在一定温度下 $K^{\ominus}$ 等于常数,正是体现了这一点。

7.3.3　平衡常数的具体形式

平衡常数表达式

$$K^{\ominus} \xlongequal{\text{eq}} J$$

即

$$K^{\ominus} \xlongequal{\text{eq}} \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}$$

适用于任意反应，因此是一个无条件的通式。为了使用方便，对于不同类型的反应，人们将通式演化成各种不同的具体形式。

1. 气相反应

反应物及产物全是气体，整个反应系统为气相一相。由于气体的活度定义为 $a_{\text{B}} = f_{\text{B}}/p^{\ominus}$，所以平衡常数的通式变为

$$K^{\ominus} \xlongequal{\text{eq}} \prod_{\text{B}} \left(\frac{f_{\text{B}}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\text{B}}} \tag{7-20}$$

此式表明，气相反应的平衡常数等于平衡时各物质的相对逸度 ν_{B} 次幂的连乘积，简述为：气相反应的平衡常数等于平衡逸度积。

1）如果气体是理想气体，则 $f_{\text{B}} = p_{\text{B}}$，式(7-20)进一步具体化为

$$K^{\ominus} \xlongequal{\text{eq}} \prod_{\text{B}} \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\text{B}}} \tag{7-21}$$

因此，理想气体反应的平衡常数等于平衡分压积。

低压下的气体近似理想气体，因此低压气相反应的平衡常数应该具有式(7-21)的形式。例如在常压下反应

$$4\text{HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \xlongequal{} 2\text{Cl}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$$

的平衡常数为

$$K^{\ominus} = \frac{[p(\text{Cl}_2)/p^{\ominus}]^2[p(\text{H}_2\text{O})/p^{\ominus}]^2}{[p(\text{HCl})/p^{\ominus}]^4[p(\text{O}_2)/p^{\ominus}]}$$

其中 $p(\text{Cl}_2)$，$p(\text{H}_2\text{O})$，$p(\text{HCl})$，$p(\text{O}_2)$是平衡混合物中各种气体的分压。

理想气体反应在一定温度和压力下达平衡后，反应物与生成物的浓度(或分压)之间存在着确定形式的制约关系，是用平衡常数来描述的。这就是所谓的化学平衡质量作用定律。它是由两位挪威化学家 G. M. Guldberg 和 P. Waager 于 1863—1867 年在他们大量实验的基础上并总结了前人经验，依据反应速率的质量作用定律和动态平衡的概念而提出来的。他们是根据特殊规律推得这些结论的，不能作为一般性的证明。以上我们由式(7-2)推得了式(7-21)，从而给出了化学平衡质量作用定律的普遍证明，说明它是化学平衡条件 $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}\mu_{\text{B}} = 0$ 的必然结果。

应该说明，式(7-21)是低压气体反应最常用的平衡常数表示形式，有的时候，人们还用平衡浓度积 K_c 和平衡摩尔分数积 K_x 来表示平衡常数，记作

$$K_c \xlongequal{\text{eq}} \prod_{\text{B}} c_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} \tag{7-22}$$

$$K_x \xlongequal{\text{eq}} \prod_B x_B^{\nu_B} \tag{7-23}$$

这两种平衡常数纯属习惯用法,没有热力学依据。

由理想气体状态方程得:

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{n_B RT/V}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$$

$$= \prod_B \left(\frac{c_B RT}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} = \prod_B c_B^{\nu_B} \cdot \prod_B \left(\frac{RT}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$$

即

$$K^\ominus = K_c \left(\frac{RT}{p^\ominus}\right)^{\sum_B \nu_B} \tag{7-24}$$

此式表明 K_c 与 $K^\ominus$ 的数量关系,由一个可以求得另一个。其中 c_B 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,所以 K_c 是有单位的。

同样可导出 K_x 与 $K^\ominus$ 的关系如下:

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p x_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} = \prod_B x_B^{\nu_B} \cdot \prod_B \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$$

即

$$K^\ominus = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum_B \nu_B} \tag{7-25}$$

这就是 K_x 与 $K^\ominus$ 之间的关系式,其中 p 是反应系统的总压。因此,理想气体反应的 K_x 不仅是 T 的函数,而且是 p 的函数。换句话说,只指定 T 而不指定 p 时谈论理想气体反应的 K_x 是没有意义的,只有当 T 和 p 同时指定之后,K_x 才有确定的值。

2) 对于实际气体反应,式(7-20)无法再作进一步演化,即实际气体反应的平衡常数不能用式(7-21)表示,因此在一定温度时,高压气相反应的 $K^\ominus$ 等于常数,不随压力的变化而变化,而其平衡分压积不等于常数,与反应压力有关:

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{f_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p_B \gamma_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} \cdot \prod_B \gamma_B^{\nu_B}$$

其中 $\prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ 是高压气相反应的平衡分压积,而 $\prod_B \gamma_B^{\nu_B}$ 是混合物中各气体物质的逸度系数积,所以上式可写成

$$K^\ominus \xlongequal{\text{eq}} \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} \cdot \prod_B \gamma_B^{\nu_B} \tag{7-26}$$

由于 $\prod_B \gamma_B^{\nu_B}$ 与反应压力 p 有关,所以 $\prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B} = K^\ominus / \prod_B \gamma_B^{\nu_B}$ 也与 p 有关,即不可将平衡分压积当做平衡常数。

2. 溶液反应

反应物和产物全部在同一个溶液中,物质(尤其是溶质)的标准状态有多种取法,使得 $K^\ominus$ 随之而变化。

1) 理想溶液反应:所有物质均按规定Ⅰ取标准状态,此时 $a_B = x_B$,于是平衡常数通式具体化为

$$K^{\ominus} \overset{\text{eq}}{=\!=} \prod_{B} x_B^{\nu_B} \tag{7-27}$$

即理想溶液反应的平衡常数等于平衡时的摩尔分数之积。

2）理想稀薄溶液反应：在工业生产中，许多化学反应以水或其他有机液体作为溶剂，反应物和产物都是溶质，溶剂是大量的，可近似作为理想稀薄溶液，通常可按规定Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ，选取标准状态，于是 $\gamma_B=1$。

若按规定Ⅱ选标准状态，则 $a_B=x_B$，于是平衡常数通式具体化为

$$K^{\ominus} \overset{\text{eq}}{=\!=} \prod_{B} x_B^{\nu_B} \tag{7-28}$$

若按规定Ⅲ选标准状态，则 $a_B=b_B/b^{\ominus}$，于是平衡常数通式具体化为

$$K^{\ominus} \overset{\text{eq}}{=\!=} \prod_{B} \left(\frac{b_B}{b^{\ominus}}\right)^{\nu_B} \tag{7-29}$$

若按规定Ⅳ选标准状态，则 $a_B=c_B/c^{\ominus}$，于是平衡常数通式具体化为

$$K^{\ominus} \overset{\text{eq}}{=\!=} \prod_{B} \left(\frac{c_B}{c^{\ominus}}\right)^{\nu_B} \tag{7-30}$$

3）非理想溶液反应：对于非理想溶液，无论怎样选取标准状态，都有 $\gamma_B \neq 1$，平衡常数为

$$K^{\ominus} \overset{\text{eq}}{=\!=} \prod_{B} a_B^{\nu_B}$$

不可进一步演化。

若按规定Ⅰ选标准状态，则 $K^{\ominus}=\prod_{B} x_B^{\nu_B} \cdot \prod_{B} \gamma_{B,\text{I}}^{\nu_B}$

若按规定Ⅱ选标准状态，则 $K^{\ominus}=\prod_{B} x_B^{\nu_B} \cdot \prod_{B} \gamma_{B,\text{II}}^{\nu_B}$

若按规定Ⅲ选标准状态，则 $K^{\ominus}=\prod_{B} (b_B/b^{\ominus})^{\nu_B} \cdot \prod_{B} \gamma_{B,\text{III}}^{\nu_B}$

若按规定Ⅳ选标准状态，则 $K^{\ominus}=\prod_{B} (c_B/c^{\ominus})^{\nu_B} \cdot \prod_{B} \gamma_{B,\text{IV}}^{\nu_B}$

由于活度系数积 $\prod_{B} \gamma_{B,\text{I}}^{\nu_B}$，$\prod_{B} \gamma_{B,\text{II}}^{\nu_B}$，$\prod_{B} \gamma_{B,\text{III}}^{\nu_B}$ 和 $\prod_{B} \gamma_{B,\text{IV}}^{\nu_B}$ 均随浓度而变化，因此在一定温下 $\prod_{B} x_B^{\nu_B}$，$\prod_{B} (b_B/b^{\ominus})^{\nu_B}$，$\prod_{B} (c_B/c^{\ominus})^{\nu_B}$ 无定值，即随浓度而变化，所以它们都不是平衡常数。

3. 复相反应

这类反应中，参与反应的物质不在同一相中，反应系统为多相系统。我们仅讨论气相是理想气体而液相和固相是纯物质的反应系统。在复相反应中，这种情况最简单。

若用 B(g)代表系统中的任意气体物质，B(l)代表任意液态物质，B(s)代表任意固态物质。将平衡活度积中的气体物质、液体物质及固体物质的活度分别连乘，则

$$K^{\ominus} \overset{\text{eq}}{=\!=} \prod_{B} a_B^{\nu_B} = \prod_{B(g)} a_B^{\nu_B} \cdot \prod_{B(l)} a_B^{\nu_B} \cdot \prod_{B(s)} a_B^{\nu_B} \tag{7-31}$$

通常固态物质以 T，$p^{\ominus}$ 下的纯固体为标准状态，所以反应系统中纯固态物质 B 的化

学势

$$\mu_B^*(s,T,p)=\mu_B^\ominus+RT\ln a_B(s)+\int_{p^\ominus}^{p}V_m(B,s)dp$$
$$=\mu_B^*(s,T,p)+RT\ln a_B(s)$$

所以

$$RT\ln a_B(s)=0$$
$$a_B(s)=1 \tag{7-32}$$

即系统中固态物质的活度等于1。

同样可以证明,系统中液态物质的活度也等于1,即

$$a_B(l)=1 \tag{7-33}$$

将式(7-32)和式(7-31)代入式(7-31),得

$$K^\ominus \xlongequal{eq} \prod_{B(g)} a_B^{\nu_B}$$

由于气体是理想气体,所以

$$K^\ominus \xlongequal{eq} \prod_{B(g)} \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} \tag{7-34}$$

此式表明,当有固、液态纯物质参加复相反应时,由于它们的活度为1,因而平衡常数表示式中不必写出它们的活度。于是气体物质的平衡分压积就是这类复相反应的平衡常数。例如,在定温下 $CaCO_3(s)$ 分解反应

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

的平衡常数为 $K^\ominus=p(CO_2)/p^\ominus$。

从以上讨论我们可得出结论:对于指定的反应,当标准状态选定之后,在定温下 $K^\ominus$ 是一个无量纲的常数,即 $K^\ominus=f(T)$。对于各种类型的反应,$K^\ominus$ 可演化成多种具体形式,总结于图7-4中[①]。

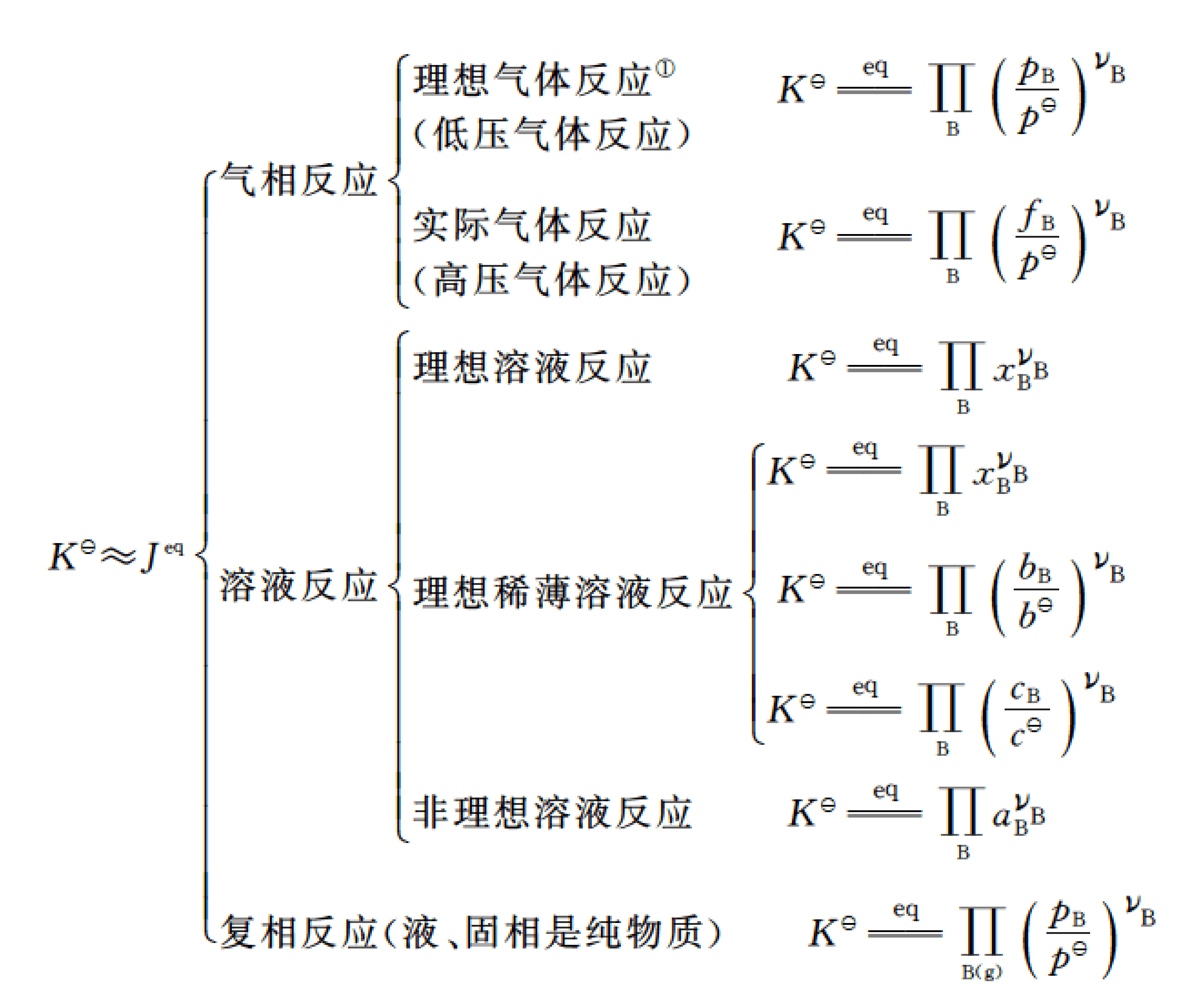


图7-4 不同类型反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 平衡常数的演化

① 理想气体反应的 K_c 和 K_x 是纯经验性的,无热力学依据,本图未列出。

7.3.4　求算平衡常数的基本方法

通常，由以下两种基本方法得到反应的平衡常数。

1. 实验测定法

在一定温度下，当化学反应达平衡时，实验测定平衡混合物的组成(浓度、分压等)，若为非理想系统，还须测定逸度系数或活度系数，然后即可由 $K^\ominus$ 的表达式计算出它的值。

2. 由反应的标准摩尔 Gibbs 函数变计算平衡常数

由 7.2.3 节中介绍的方法得到 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值之后，根据 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 即可求得平衡常数。

关于平衡常数的具体计算，我们将在 7.4.1 节中通过具体例题进行讨论。

7.4　平衡计算举例

有关平衡计算问题可分为两大类：一类是计算平衡常数，另一类是计算平衡组成。下面分别通过具体实例加以讨论。

7.4.1　计算平衡常数

例 7-4　由手册上查得 298.15K 时 $CH_4(g)$，$H_2O(g)$和 $CO_2(g)$的标准生成 Gibbs 函数分别为：$-50.794\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$-228.60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$和$-394.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。求下述反应的平衡常数 $K^\ominus$：

$$CH_4(g) + 2HO_2(g) = CO_2(g) + 4H_2(g)$$

解：先由 $\Delta_f G_{m,B}^\ominus$数据计算 $\Delta_r G_m^\ominus$，然后由 $\Delta_r G_m^\ominus$求 $K^\ominus$。

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus \\ &= \Delta_f G_m^\ominus(CO_2) + 4\Delta_f G_m^\ominus(H_2) - \Delta_f G_m^\ominus(CH_4) - 2\Delta_f G_m^\ominus(H_2O) \\ &= (-394.38 + 0 + 50.794 + 2\times 228.60)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 113.61\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}K^\ominus &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{113.61\times 10^3}{8.314\times 298.15}\right) = 1.255\times 10^{-20}\end{aligned}$$

可见，在常温下该反应进行的程度是极小的。

例 7-5　若某固体物质分解时有气体产生，在一定温度下，将该固体物质放入一真空密闭容器中，达分解平衡时容器内的压力称为固体物质在该温度下的分解压。实验测得 NH_4Cl 在 700K 时的分解压为 607950Pa，试计算 $NH_4Cl(s)$分解反应的平衡常数。

解：平衡压力 $p=607950\text{Pa}$，压力不太高，将气体视为理想气体，其中 $NH_3(g)$ 和 $HCl(g)$ 的分压均为 $\frac{1}{2}p$：

$$NH_4Cl(s) \Longrightarrow \underset{0.5p}{NH_3(g)} + \underset{0.5p}{HCl(g)}$$

$$K^\ominus = \prod_{B(g)} \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$$

$$= \frac{0.5p}{p^\ominus} \cdot \frac{0.5p}{p^\ominus} = 0.25\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^2$$

$$= 0.25\left(\frac{607950}{101325}\right)^2 = 9$$

由相律可知，分解压只是温度的函数，即温度一定时它有定值，所以固体物质分解反应的平衡常数与分解压有对应关系，例如上例中的平衡常数与分解压的平方成正比。由于分解压易于方便、准确地测定，所以固体物质分解反应的平衡常数常常通过此法获得。

例 7-6　已知 1000K 时下列反应的平衡常数分别为：

$$CH_4(g) \Longrightarrow C(s) + 2H_2(g) \qquad K_1^\ominus = 10.205 \tag{1}$$

$$2CO(g) \Longrightarrow C(s) + CO_2(g) \qquad K_2^\ominus = 0.5794 \tag{2}$$

$$CO(g) + H_2O(g) \Longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad K_3^\ominus = 1.432 \tag{3}$$

求 1000K 时下列反应的平衡常数 $K_4^\ominus$：

$$CH_4(g) + 2H_2O(g) \Longrightarrow CO_2(g) + 4H_2(g) \tag{4}$$

解：方程式(4)可由其他三个方程通过如下代数组合求得：

$$(4) = (1) + 2\times(3) - (2)$$

所以这些反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间也有相应的关系：

$$\Delta_r G_{m,4}^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus + 2\Delta_r G_{m,3}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus$$

即

$$-RT\ln K_4^\ominus = -RT\ln K_1^\ominus - 2RT\ln K_3^\ominus + RT\ln K_2^\ominus$$

$$= -RT\ln\frac{K_1^\ominus (K_3^\ominus)^2}{K_2^\ominus}$$

所以

$$K_4^\ominus = \frac{K_1^\ominus (K_3^\ominus)^2}{K_2^\ominus} = \frac{10.205\times 1.432^2}{0.5794} = 36.12$$

此例表明，相互关联的化学反应，它们的平衡常数也相互关联。平衡常数之间的这种关系是通过 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的相互关联来实现的。对于一些不易直接测定的化学反应，可通过其他与之有关的化学反应的平衡常数计算其平衡常数。

例 7-7　B(s)为某有机物，323.2K 时 1kg 水中能溶解 0.0300mol B，353.2K 时 1kg 水中能溶解 0.1343mol B，试求 333.2K 时 B 在水中的溶解度。假设溶解热等于常数。

解：溶解平衡

$$B(s) \rightleftharpoons B(aq, b_B)$$

其中符号"aq"表示水溶液；b_B 是与固体 B 共存的水溶液中 B 的质量摩尔浓度，即溶解度。溶解平衡的平衡常数：

$$K^\ominus = \frac{a(B,aq)}{a(B,s)} = \frac{a(B,aq)}{1} = a(B,aq)$$

若将水溶液近似为理想稀薄溶液，$\gamma_B=1$ 则

$$a(B,aq) = b_B/b^\ominus$$

所以

$$K^\ominus = b_B/b^\ominus$$

可见，难溶物的溶解度去掉单位就是溶解平衡的平衡常数。

$$\ln\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_{sol}H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

即

$$\ln\frac{b_{B,2}}{b_{B,1}} = \frac{\Delta_{sol}H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

代入数据：

$$\ln\frac{0.1343}{0.0300} = \frac{\Delta_{sol}H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{323.2\text{K}}-\frac{1}{353.2\text{K}}\right)$$

$$\frac{\Delta_{sol}H_m^\ominus}{R} = 5703\text{K}$$

设 $T_3=333.2\text{K}$，由

$$\ln\frac{b_{B,3}}{b_{B,1}} = \frac{\Delta_{sol}H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_3}\right)$$

得

$$\ln\frac{b_{B,3}}{0.03\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}} = 5703\times\left(\frac{1}{323.2}-\frac{1}{333.2}\right)$$

所以

$$b_{B,3} = 0.05090\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

在特殊平衡中，平衡常数往往另有名称。常见的有以下四种情况：

(1) 弱电解质的电离平衡：例如

$$HAc = H^+ + Ac^-$$

$$K^\ominus = \frac{a(H^+)a(Ac^-)}{a(HAc)}$$

此处 $K^\ominus$ 称做弱电解质的电离常数。

(2) 难溶非电解质的溶解平衡：例如

$$B(s) = B(aq, b_B)$$

$$K^\ominus = \frac{a_B(aq)}{a_B(s)} = a_B(aq) \approx b_B/b^\ominus$$

其中 b_B 是溶解度，$b^\ominus=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，所以，此处平衡常数就是删去单位的溶解度。

(3) 难溶盐的溶解平衡：例如

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$K^\ominus = \frac{a(Ag^+)a(Cl^-)}{a(AgCl)} = a(Ag^+)a(Cl^-)$$

$$\approx \frac{c(Ag^+)}{c^\ominus} \cdot \frac{c(Cl^-)}{c^\ominus} = \frac{c(Ag^+)c(Cl^-)}{(c^\ominus)^2}$$

其中 $c^\ominus = 1000 mol \cdot m^{-3}$，此处的平衡常数称做难溶盐的溶度积。

(4) 水的电离平衡：

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K^\ominus = \frac{a(H^+)a(OH^-)}{a(H_2O)} = a(H^+)a(OH^-) \approx \frac{c(H^+)c(OH^-)}{(c^\ominus)^2}$$

其中 $c^\ominus = 1000 mol \cdot m^{-3}$，可见此处的平衡常数称做水的离子积。

例 7-8 将 2.695g PCl_5 气体装入一个 $1dm^3$ 的真空玻璃容器中，在 523.2K 时部分离解，平衡后容器的压力为 101325Pa。求 PCl_5 的离解度 α 和平衡常数 $K^\ominus$。

解：设离解反应进行之前，压力为 p_0，则

$$p_0 = \frac{n(PCl_5)RT}{V} = \frac{m(PCl_5)RT}{M(PCl_5)V}$$

$$= \frac{2.695 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 523.2}{208.5 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}} Pa = 56225 Pa$$

	$PCl_5(g) \rightleftharpoons$	$PCl_3(g)$ +	$Cl_2(g)$
反应前：	$p_0 = 56225Pa$	0	0
平衡后：	$p_0(1-\alpha)$	αp_0	αp_0

$$p_{总} = p_0(1-\alpha) + \alpha p_0 + \alpha p_0 = p_0(1+\alpha)$$

$$= 56225 \times (1+\alpha) Pa = 101325 Pa$$

$$\alpha = 0.8020 = 80.2\%$$

所以

$$K^\ominus = \frac{(\alpha p_0/p^\ominus)(\alpha p_0/p^\ominus)}{p_0(1-\alpha)/p^\ominus} = \frac{\alpha^2 p_0}{p^\ominus(1-\alpha)}$$

$$= \frac{0.8020^2 \times 56225}{101325 \times (1-0.8020)} = 1.802$$

7.4.2 计算平衡组成

这类问题可能以多种形式出现，例如计算转化率、产率以及平衡混合物中某产物的含量等。这些问题相互之间都有内在联系，只是看问题的侧重面不同而已，归根到底，是计算平衡后系统的组成。

在计算平衡组成时，反应物的转化率和产物的产率是常遇到的两个名词：

$$平衡转化率 = \frac{平衡时消耗的某反应物数}{该反应物的投料数} \times 100\%$$

$$平衡产率 = \frac{平衡时得到的某产物数}{按计量方程全部转化应得到的该产物数} \times 100\%$$

以上定义的平衡转化率和平衡产率也分别称为理论转化率(最高转化率)和理论产率(最高产率),它们从不同角度表征化学反应的限度。在实际情况下,如果反应不能达到平衡,实际的转化率和产率总比平衡值低。

例 7-9　$PCl_5(g)$的分解反应 $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$在 473K 时 $K^\ominus = 0.308$,试计算:

(1) 473K,101325Pa 下,PCl_5 的离解度 α;

(2) $n(PCl_5):n(Cl_2) = 1:5$ 的混合物,在 473K,101325Pa 下 PCl_5 的离解度。

解:(1)

$$PCl_5(g) \Longrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

反应前:　$1mol$　　0　　0

平衡后:　$(1-\alpha)mol$　　αmol　　αmol

$$\sum_B n_B = [(1-\alpha)+\alpha+\alpha]mol = (1+\alpha)mol$$

$$K^\ominus = \frac{[x(PCl_3)p/p^\ominus][x(Cl_2)p/p^\ominus]}{x(PCl_5)p/p^\ominus}$$

$$= \frac{[\alpha/(1+\alpha)]^2}{(1-\alpha)/(1+\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0.308$$

$$\alpha = 0.485 = 48.5\%$$

(2)

$$PCl_5(g) \Longrightarrow PCl_3(g) \quad + \quad Cl_2(g)$$

反应前:　$1mol$　　0　　$5mol$

平衡后:　$(1-\alpha)mol$　　αmol　　$(5+\alpha)mol$

$$\sum_B n_B = [(1-\alpha)+\alpha+(5+\alpha)]mol = (6+\alpha)mol$$

$$K^\ominus = \frac{[\alpha/(6+\alpha)][(5+\alpha)/(6+\alpha)]}{(1-\alpha)/(6+\alpha)} = 0.308$$

所以

$$\alpha = 0.268 = 26.8\%$$

例 7-10　甲烷转化反应 $CH_4(g) + H_2O(g) \Longrightarrow CO(g) + 3H_2(g)$在 900K 时 $K^\ominus = 1.247$,今将等物质的量的 $CH_4(g)$和 $H_2O(g)$放入某容器,900K 时的平衡压力恰为 101325Pa,试计算平衡时的物系组成。

解:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \Longrightarrow CO(g) + 3H_2(g)$$

反应前:　p_1　　p_1　　0　　0

平衡后:　$p_1 - p_2$　　$p_1 - p_2$　　p_2　　$3p_2$

$$\sum_B p_B = (p_1 - p_2) + (p_1 - p_2) + p_2 + 3p_2$$

$$= 2p_1 + 2p_2 = 101325\text{Pa}$$

$$p_1 = 50663\text{Pa} - p_2$$

$$K^{\ominus} = \frac{(p_2/p^{\ominus})(3p_2/p^{\ominus})^3}{\left(\dfrac{50663\text{Pa} - 2p_2}{p^{\ominus}}\right)^2}$$

$$= \frac{27p_2^4}{(p^{\ominus})^2(50663\text{Pa} - 2p_2)^2} = 1.247$$

$$\frac{p_2^2}{p^{\ominus}(50663\text{Pa} - 2p_2)} = \left(\frac{1.247}{27}\right)^{0.5}$$

解得

$$p_2 = 11855\text{Pa}$$

$$x(CH_4) = \frac{50663\text{Pa} - 2p_2}{101325\text{Pa}} = 0.146,\quad x(H_2O) = 0.146$$

$$x(CO) = \frac{p_2}{101325\text{Pa}} = 0.177,\quad x(H_2) = 3 \times 0.177 = 0.531$$

例 7-11　将 10g Ag_2S 与 890K,101325Pa 的 1dm^3 $H_2(g)$相接触且达到平衡。已知下述反应在 890K 时 $K^{\ominus}=0.278$:

$$Ag_2S(s) + H_2(g) \xlongequal{\quad} 2Ag(s) + H_2S(g)$$

(1) 计算平衡时 Ag_2S 和 Ag 各为多少克,气相平衡混合物的组成如何?

(2) 欲使 10g Ag_2S 全部被 H_2 还原,最少需要 890K,101325Pa 的 H_2 多少升?

解:(1)

$$K^{\ominus} = \frac{px(H_2S)/p^{\ominus}}{px(H_2)/p^{\ominus}} = \frac{x(H_2S)}{x(H_2)} = \frac{x(H_2S)}{1 - x(H_2S)} = 0.278$$

解得平衡组成为

$$x(H_2S) = 0.2175,\quad x(H_2) = 0.7825$$

反应消耗 H_2 的物质的量等于生成 H_2S 的物质的量,其值为

$$\frac{101325 \times 1 \times 10^{-3}}{8.314 \times 890} \times 0.2175\text{mol} = 0.00298\text{mol}$$

且摩尔质量

$$M(Ag_2S) = 247.8 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1},\quad M(Ag) = 107.87 \times 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以反应后

$$m(Ag_2S) = (0.010 - 0.00298 \times 247.8 \times 10^{-3})\text{kg}$$

$$= 9.26 \times 10^{-3}\text{kg} = 9.26\text{g}$$

$$m(Ag) = 2 \times 0.00298 \times 107.87 \times 10^{-3}\text{kg}$$

$$= 0.642 \times 10^{-3}\text{kg} = 0.642\text{g}$$

(2) 由关系式 $K^{\ominus}=0.278=\dfrac{x(H_2S)}{1-x(H_2S)}$知:不论 p 值为多少,也不论开始时 H_2 的用量为多少,只要在 890K 时此四物平衡共存,均有 $x(H_2S)=0.2175$,即此温下 H_2 的转化率恒为 21.75%,所以欲使 10gAg_2S 全部反应,所需 H_2 的物质的量至少为

$$n(H_2) = \frac{10 \times 10^{-3}}{247.8 \times 10^{-3} \times 0.2175} \text{mol} = 0.1855\text{mol}$$

$$V(H_2) = \frac{n(H_2)RT}{p} = \frac{0.1855 \times 8.314 \times 890}{101325} \text{m}^3 = 0.0136\text{m}^3 = 13.6\text{dm}^3$$

例 7-12　合成甲醇的反应为

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

已知该反应在 673K 时 $\Delta_r G_m^\ominus = 6.133 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$，试求在 300×101325Pa 及 673K 条件下，投料比为 $n(CO):n(H_2)=1:2$ 时，CO 的理论转化率为多少？

解：此题分三步求解：(1)由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 求平衡常数；(2)据 Lewis-Randall 规则估算平衡混合物中各气体的逸度系数；(3)计算转化率。

(1) 求平衡常数

由于 $p_{总} = 300 \times 101325\text{Pa}$，不可当做理想气体，所以平衡常数是 $K^\ominus$ 而不是 $\prod_B \left(\frac{p_B^{eq}}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$：

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus = (-8.314 \times 673 \times \ln K^\ominus)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.133 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解得

$$K^\ominus = 1.738 \times 10^{-5}$$

(2) 求 γ_B

先查出各气体的临界参数 T_c 和 p_c，然后计算出在 673K，300×101325Pa 时它们的对比参数 T_r 和 p_r，由 Newton 图上查出 γ_B，结果如下：

物质	T_c/K	p_c/101325Pa	$T_r = T/T_c$	$p_r = p_{总}/p_c$	γ
CH_3OH	513.2	98.7	1.31	3.04	0.68
H_2	33.2+8	12.8+8	16.3	14.4	1.10
CO	134.4	34.6	5.01	8.67	1.12

(3) 求转化率 x

$$CO(g) \quad + \quad 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

反应前：　1mol　　2mol　　0

平衡后：　$(1-x)$mol　　$(2-2x)$mol　　$x$mol

$$\sum_B n_B = [(1-x) + (2-2x) + x]\text{mol} = (3-2x)\text{mol}$$

平衡分压：　$\frac{1-x}{3-2x}p_{总}$，　$\frac{2(1-x)}{3-2x}p_{总}$，　$\frac{x}{3-2x}p_{总}$

$$K^\ominus = \frac{\left[\frac{xp_{总}\ \gamma(CH_3OH)}{(3-2x)p^\ominus}\right]}{\left[\frac{(1-x)p_{总}\ \gamma(CO)}{(3-2x)p^\ominus}\right]\left[\frac{2(1-x)p_{总}\ \gamma(H_2)}{(3-2x)p^\ominus}\right]^2}$$

$$= \frac{x(3-2x)^2(p^\ominus)^2\gamma(CH_3OH)}{4(1-x)^3 p_{总}^2\ \gamma(CO)\gamma^2(H_2)} = 1.738\times 10^{-5}$$

将 $p^\ominus$=101325Pa，$p_{总}$=300×101325Pa 及 γ_B 值代入，整理得

$$x(3-2x)^2 = 12.456(1-x)^3$$

即

$$f(x) = 16.456x^3 - 49.368x^2 + 46.368x - 12.456 = 0$$

用尝试作图法(图 7-5)。因 x 必在 0 与 1 之间，所以试以下各点：

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0
$f(x)$	−12.46	−8.30	−5.02	−2.54	−0.75	0.44	0.90

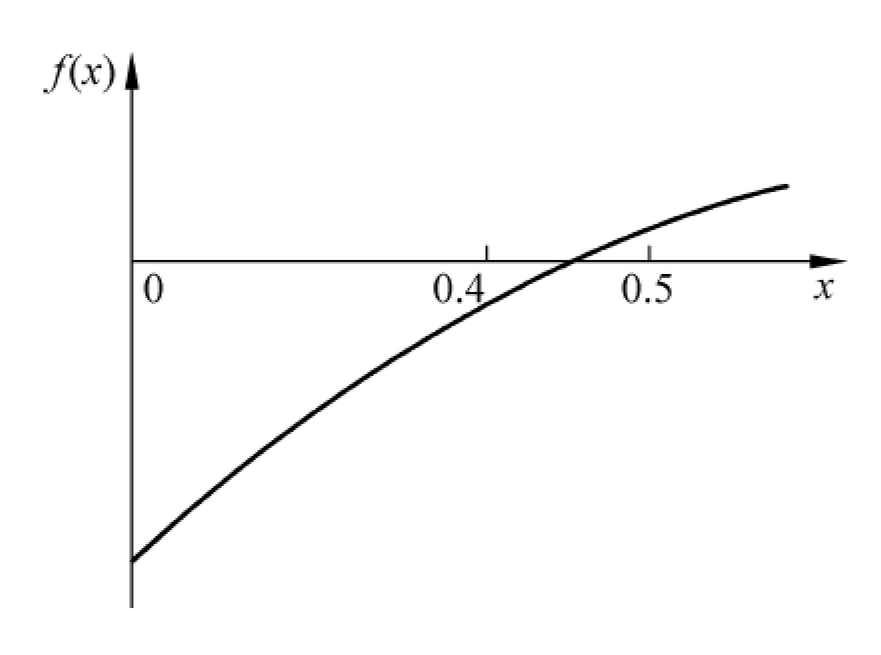


图 7-5　例 7-12 图示

当 x=0.46 时，$f(x)$=0，因此，CO 理论转化率为 46%。

例 7-13　在 600K 时，正戊烷在催化剂作用下同时发生下列两个气相反应：

$$CH_3(CH_2)_3CH_3 = CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2(异戊烷) \quad (1)$$

$$CH_3(CH_2)_3CH_3 = C(CH_3)_4 \quad (2)$$

已知 600K 时各物质的标准生成 Gibbs 函数值如下：

物　质	$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	142.13
$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$	136.65
$C(CH_3)_4$	149.20

求平衡混合物的组成。

解：为方便，以上三种气体物质分别用 A，B，C 代表，则反应(1)和反应(2)的平衡常数分别为

$$K_1^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_f G_{m,B}^\ominus - \Delta_f G_{m,A}^\ominus}{RT}\right)$$

$$= \exp\left[-\frac{(136.05-142.13)\times 10^3}{8.314\times 600}\right] = 3.00$$

$$K_2^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_f G_{m,C}^\ominus - \Delta_f G_{m,A}^\ominus}{RT}\right)$$

$$= \exp\left[-\frac{(149.20-142.13)\times 10^3}{8.314\times 600}\right] = 0.242$$

设反应前系统中 A 的量为 1mol，则平衡时各物质的量如下：

$$\begin{array}{cc} A(g) \rightleftharpoons & B(g) \\ (1-x-y)\text{mol} & x\text{mol} \end{array} \qquad (1)$$

$$\begin{array}{cc} A(g) \rightleftharpoons & C(g) \\ (1-x-y)\text{mol} & y\text{mol} \end{array} \qquad (2)$$

平衡时，$\sum_B n_B = (1-x-y+x+y)\text{mol} = 1\text{mol}$，所以摩尔分数 x_A, x_B, x_C 分别为 $1-x-y, x$ 和 y，则

$$\begin{cases} K_1^\ominus = \dfrac{xp/p^\ominus}{(1-x-y)p/p^\ominus} \\ K_2^\ominus = \dfrac{yp/p^\ominus}{(1-x-y)p/p^\ominus} \end{cases}$$

即

$$\begin{cases} \dfrac{x}{1-x-y} = 3.00 \\ \dfrac{y}{1-x-y} = 0.242 \end{cases}$$

解此二元一次方程组得

$$x = 0.6713, \quad y = 0.1049$$

所以平衡混合物中各摩尔分数分别为

$$x_A = 0.2238, \quad x_B = 0.6713, \quad x_C = 0.1049$$

在实际生产中，往往有几个乃至更多个化学反应在系统中同时进行。其中有共同物质参与的那些反应称同时反应，当同时反应达到平衡时称同时平衡。例 7-13 是同时平衡中较简单的实例。如果同时平衡中包括很多个化学反应，则是一个较复杂的反应系统。计算同时平衡系统的组成，一般分为以下三步：

(1) 先确定独立反应。在众多的反应中，不一定全是独立的。确定独立反应后，其他反应均可由独立反应通过代数组合表示。

(2) 计算独立反应的平衡常数。

(3) 因为系统中同时参与几个反应的任一物质，其浓度或分压只有一个确定的值，所以通过平衡常数表示式，可列出一组多元方程，只要对这个多元方程组求解即可求得同时平衡系统的组成。

*7.5 平衡常数的统计计算方法

以下主要讨论统计热力学中如何计算理想气体反应的平衡常数及其有关问题。

7.5.1 平衡常数的统计表达式

理想气体的 Gibbs 函数为

$$G = -kT\ln\frac{q'^N}{N!} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q'}{\partial V}\right)_{T,N} + U_0$$
$$= -kT\ln\frac{q'^N}{N!} + NkT + U_0$$
$$= -NkT\ln q' + NkT\ln N - NkT + NkT + U_0$$

即

$$G = -NkT\ln\frac{q'}{N} + U_0 \tag{7-35}$$

此式两端同除以物质的量 n,则

$$G_m = -RT\ln\frac{q'}{N} + U_{0,m} \tag{7-36}$$

对处在标准状态的理想气体 B,即 B(T,$p^\ominus$),则上式为

$$G_{m,B}^\ominus = -RT\ln\frac{q'^\ominus_B}{N} + U_m^\ominus(B,0K) \tag{7-37}$$

其中 $q'^\ominus_B$ 代表标准状态下 B 的分子配分函数,称标准配分函数;由于统计热力学中总是选 0K 时的能级(基态)作为能量的零点,所以 $U_m^\ominus$(B,0K)是 0K 时 1molB 的能量。

自热力学中知道

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$$

即

$$\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus = -RT\ln K^\ominus$$

由于理想气体 B 的标准状态是 $p^\ominus$ 下的纯 B,所以

$$\mu_B^\ominus = G_{m,B}^\ominus$$

于是上式可记作

$$\sum_B \nu_B G_{m,B}^\ominus = -RT\ln K^\ominus$$

将式(7-37)代入此式,得

$$\sum_B \nu_B\left[-RT\ln\frac{q'^\ominus_B}{N} + U_m^\ominus(B,0K)\right] = -RT\ln K^\ominus$$
$$-RT\sum_B \ln\left(\frac{q'^\ominus_m}{N}\right)^{\nu_B} + \sum_B \nu_B U_m^\ominus(B,0K) = -RT\ln K^\ominus$$
$$-RT\ln\prod_B\left(\frac{q'^\ominus_B}{N}\right)^{\nu_B} + \Delta_r U_m^\ominus(0K) = -RT\ln K^\ominus$$

所以

$$K^\ominus = \prod_B\left(\frac{q'^\ominus_B}{N}\right)^{\nu_B}\cdot\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^\ominus(0K)}{RT}\right] \tag{7-38}$$

此式就是平衡常数的统计表达式。其中 $\Delta_r U_m^\ominus$(0K)为 0K 时化学反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 的标准摩尔内能变,对于指定的反应它是一个常数;标准配分函数 $q'^\ominus_B$ 中的体积应是标准状态时 B 的体积,即

$$V = \frac{nRT}{p^\ominus} = \frac{NkT}{p^\ominus}$$

$$\frac{q'^{\ominus}_{B}}{N}=\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\cdot\frac{kT}{p^{\ominus}}\cdot\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\cdot\frac{1}{1-\exp(-h\nu/kT)}$$

此处核配分函数 q'_{n} 和电子配分函数 q'_{e} 均略掉了，原因是反应前后核运动状态不变，所以可不计 q'_{n}；而 $q'_{e}\approx g^{e}_{0}=1$，故也可略去。

式(7-38)表明，可以由各气体的标准配分函数计算平衡常数。不难看出，$K^{\ominus}$ 只是 T 的函数，而与 p 无关。

例 7-14　已知反应 $2HI(g)=\!=\!=H_2(g)+I_2(g)$，$\Delta_r U^{\ominus}_{m}(0K)=9.247\times10^3 J\cdot mol^{-1}$，各气体的结构数据如下：

气体	HI	H_2	I_2
$I/(kg\cdot m^2)$	4.284×10^{-47}	0.4544×10^{-47}	741.6×10^{-47}
ν/s^{-1}	69.24×10^{12}	134.4×10^{12}	6.4235×10^{12}

试求 298.2K 时该反应的 $K^{\ominus}$。

解：根据式(7-38)：

$$K^{\ominus}=\prod_{B}\left(\frac{q'^{\ominus}_{B}}{N}\right)^{\nu_B}\cdot\exp\left[-\frac{\Delta_r U^{\ominus}_{m}(0K)}{RT}\right]$$

$$=\frac{m^{3/2}(H_2)\cdot m^{3/2}(I_2)}{m^3(HI)}\cdot\left[\frac{I(H_2)\cdot I(I_2)}{I^2(HI)}\cdot\frac{\sigma^2(HI)}{\sigma(H_2)\cdot\sigma(I_2)}\right]$$

$$\cdot\frac{[1-\exp(-h\nu/kT)]^2(HI)}{[1-\exp(-h\nu/kT)](H_2)\cdot[1-\exp(-h\nu/kT)](I_2)}$$

$$\cdot\exp\left[-\frac{\Delta_r U^{\ominus}_{m}(0K)}{RT}\right]$$

$$=\left[\frac{M(H_2)M(I_2)}{M^2(HI)}\right]^{3/2}\cdot\left[\frac{I(H_2)I(I_2)}{I^2(HI)}\right]\cdot\left[\frac{\sigma^2(HI)}{\sigma(H_2)\cdot\sigma(I_2)}\right]$$

$$\cdot\frac{[1-\exp(-h\nu/kT)]^2(HI)}{[1-\exp(-h\nu/kT)](H_2)\cdot[1-\exp(-h\nu/kT)](I_2)}$$

$$\cdot\exp\left[-\frac{\Delta_r U^{\ominus}_{m}(0K)}{RT}\right]$$

$$=\left[\frac{2.016\times10^{-3}\times253.8\times10^{-3}}{(127.9\times10^{-3})^2}\right]^{3/2}$$

$$\cdot\left[\frac{0.4544\times10^{-47}\times741.6\times10^{-47}}{(4.284\times10^{-47})^2}\right]\cdot\left(\frac{1}{2\times2}\right)$$

$$\cdot\frac{\left[1-\exp\left(-\frac{6.6262\times10^{-34}\times69.24\times10^{12}}{1.3806\times10^{-23}\times298.2}\right)\right]^2}{\left[1-\exp\left(-\frac{6.6262\times10^{-34}\times134.4\times10^{12}}{1.3806\times10^{-23}\times298.2}\right)\right]\cdot\left[1-\exp\left(-\frac{6.6262\times10^{-34}\times6.4235\times10^{12}}{1.3806\times10^{-23}\times298.2}\right)\right]}$$

$$\cdot\exp\left(-\frac{9.247\times10^3}{8.314\times298.2}\right)$$

$$=0.001035$$

若用热力学方法，则先由 $\Delta_f G^{\ominus}_{m,B}$ 数据计算反应的 $\Delta_r G^{\ominus}_{m}$：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(I_2,g) - 2\Delta_f G_m^\ominus(HI,g)\\ &= (19.37\times10^3 - 2\times1.30\times10^3)\,J\cdot mol^{-1}\\ &= 16.77\times10^3\,J\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

然后由公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 求出 $K^\ominus$：

$$\begin{aligned}K^\ominus &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)\\ &= \exp\left(-\frac{16.77\times10^3}{8.314\times298.2}\right)\\ &= 0.001154\end{aligned}$$

由以上例题可以看出，直接由结构数据利用平衡常数的统计表达式(7-38)计算平衡常数是十分繁琐的。为了避免繁琐的运算，可利用自由能函数计算 $K^\ominus$。

7.5.2 自由能函数与计算 $K^\ominus$ 的表册方法

由式(7-37)知，对处在标准状态下的理想气体 B：

$$G_m^\ominus(B,T) = -RT\ln\frac{q'^\ominus_B}{N} + U_m^\ominus(B,0K)$$

$$\frac{G_m^\ominus(B,T) - U_m^\ominus(B,0K)}{T} = -R\ln\frac{q'^\ominus_B}{N} \tag{7-39}$$

上式等号左侧分式叫做气体 B 的自由能函数，它只是温度的函数。上式表明，自由能函数是标准配分函数的函数，即由光谱数据算出 $q'^\ominus_B$ 后，就可求出自由能函数。通常将这样求得的许多气体的自由能函数值列成表格，以备查用。本书附录 F 中列出了几种气体在几个温度下的自由能函数值。

将热力学关系式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$ 进行如下变换，便可由各气体的自由能函数计算理想气体反应的平衡常数：

$$\begin{aligned}-R\ln K^\ominus &= \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} = \frac{\sum_B \nu_B G_m^\ominus(B,T)}{T}\\ &= \left[\frac{\sum_B \nu_B G_m^\ominus(B,T)}{T} - \frac{\sum_B \nu_B U_m^\ominus(B,0K)}{T}\right] + \frac{\sum_B \nu_B U_m^\ominus(B,0K)}{T}\\ &= \sum_B \nu_B\left[\frac{G_m^\ominus(B,T) - U_m^\ominus(B,0K)}{T}\right] + \frac{\sum_B \nu_B U_m^\ominus(B,0K)}{T}\end{aligned}$$

即

$$-R\ln K^\ominus = \Delta_r\left[\frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)}{T}\right]_m + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0K)}{T} \tag{7-40}$$

其中等式右侧第一项叫做反应的摩尔自由能函数增量，它等于各气体自由能函数的代数和；$\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 为 0K 时反应的标准摩尔内能变，是与反应温度无关的常数。式(7-40)表明，只需由手册中查出各气体的自由能函数值，就可方便地计算 $K^\ominus$。

例 7-15　已知反应 $2HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$ 的 $\Delta_r U_m^\ominus(0K) = 9.247 kJ \cdot mol^{-1}$。试利用自由能函数计算该反应 298.2K 时的 $K^\ominus$。

解：由手册查得 298.2K 时，各气体的自由能函数值如下：

气体：	HI(g)	$H_2(g)$	$I_2(g)$
$\dfrac{G^\ominus_m(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$：	−177.44	−102.17	−226.69

据式(7-40)：

$$-R\ln K^\ominus = \Delta_r\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}\right]_m + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0K)}{T}$$

$$= \frac{G_m^\ominus(H_2,T)-U_m^\ominus(H_2,0K)}{T} + \frac{G_m^\ominus(I_2,T)-U_m^\ominus(I_2,0K)}{T}$$

$$- \frac{G_m^\ominus(HI,T)-U_m^\ominus(HI,0K)}{T} \times 2 + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0K)}{T}$$

$$= \left(-102.17 - 226.69 + 2\times 177.44 + \frac{9247}{298.2}\right) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$= 57.03 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

所以

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{57.03}{8.314}\right) = 0.001049$$

与例 7-14 相比，可以看出，用自由能函数计算 $K^\ominus$ 要简单得多。不论用哪种方法计算，都需知道 0K 时反应的标准内能变 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$。以下介绍 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 的计算方法。

7.5.3　$\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 的计算方法

计算 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 通常有以下三种方法。

1. 量热法

由热力学可知

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \sum_B \nu_B \cdot RT$$

在 0K 时　$$\Delta_r H^\ominus(0K) = \Delta_r U_m^\ominus(0K)$$

因此 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$ 就是 0K 时的标准反应热。据 Kirchhoff 定律

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(0K) + \int_{0K}^{T} \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$= \Delta_r U_m^\ominus(0K) + \int_{0K}^{T} \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$\Delta_r U_m^\ominus(0K) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - \int_{0K}^{T} \Delta_r C_{p,m} dT \quad (7\text{-}41)$$

可见，只要知道一个温度(通常为 298.15K)下的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$，再有充分的 $C_{p,m}$ 数据，就可由上式求得 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$。

2. 光谱离解能法

分子的离解能是指组成分子的各原子都处在基态时的能量与分子基态能量之差，用符号 D 表示。例如，过程 H_2(基态)→2H(基态)的能量差 $\Delta\varepsilon$ 即是 H_2 的离解能 $D(H_2)$。设 $p^\ominus$ 下任意反应

$$a\mathrm{A(0K)}+b\mathrm{B(0K)}\xrightarrow{\Delta_r U_m^\ominus(0\mathrm{K})} c\mathrm{C(0K)}+d\mathrm{D(0K)}$$

Ⅰ ↘ 原子(0K) ↗ Ⅱ

$$\Delta U_{\mathrm{I}}=L(aD_{\mathrm{A}}+bD_{\mathrm{B}})$$
$$\Delta U_{\mathrm{II}}=-L(cD_{\mathrm{C}}+dD_{\mathrm{D}})$$

其中 L 是 Avogadro 常数，所以

$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^\ominus(0\mathrm{K})&=\Delta U_{\mathrm{I}}+\Delta U_{\mathrm{II}}\\&=L(aD_{\mathrm{A}}+bD_{\mathrm{B}}-cD_{\mathrm{C}}-dD_{\mathrm{D}})\end{aligned}\qquad(7\text{-}42)$$

写成一般化公式，对任意反应 $0=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B}$：

$$\Delta_r U_m^\ominus(0\mathrm{K})=-L\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}D_{\mathrm{B}}\qquad(7\text{-}43)$$

此结果可用图 7-6 表示。

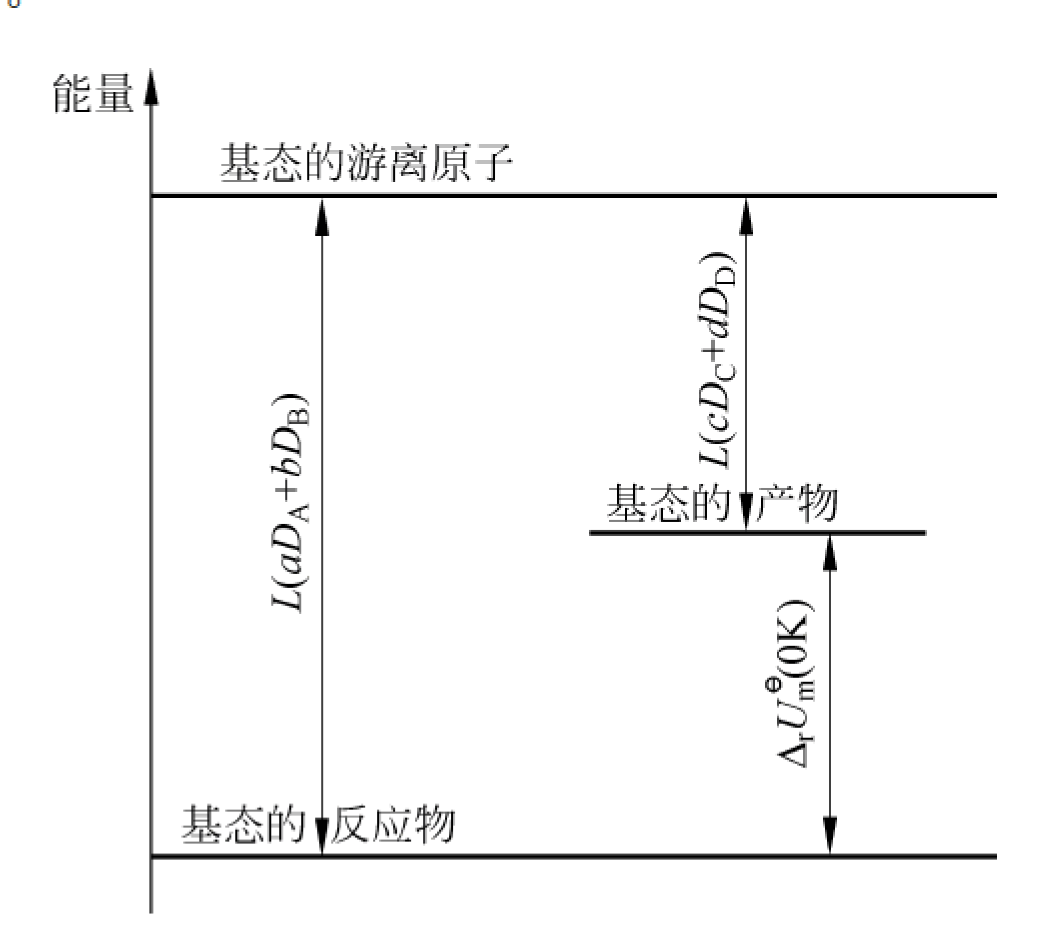


图 7-6　由离解能求 $\Delta_r U_m^\ominus(0\mathrm{K})$

对于双原子分子，目前已积累了相当丰富的数据，可由这些数据，用式(7-43)求取 $\Delta_r U_m^\ominus(0\mathrm{K})$。

3. 热焓函数法

据式(4-67)：

$$\begin{aligned}H&=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q'}{\partial T}\right)_{V,N}+NkTV\left(\frac{\partial\ln q'}{\partial V}\right)_{T,N}+U_0\\&=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q'}{\partial T}\right)_{V,N}+NkT+U_0\end{aligned}$$

对于处于状态$(T,p^\ominus)$下的 1mol 理想气体 B,上式为

$$H_m^\ominus(B,T)=RT^2\left(\frac{\partial \ln q'^\ominus_B}{\partial T}\right)_{V,N}+RT+U_m^\ominus(B,0K)$$

即

$$H_m^\ominus(B,T)-U_m^\ominus(B,0K)=RT^2\left(\frac{\partial \ln q'^\ominus_B}{\partial T}\right)_{V,N}+RT \tag{7-44}$$

其中$[H_m^\ominus(B,T)-U_m^\ominus(B,0K)]$叫 B 的热焓函数,它只是温度的函数。由上式可知,根据光谱数据,可通过标准配分函数 $q'^\ominus_B$ 算出各种物质在不同温度下的热焓函数值,这样算得的热焓函数值已列成表,可以查用。本书附录 F 中列出了几种气体在 298K 时的热焓函数值。

显然,化学反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 的摩尔热焓函数增量为

$$\begin{aligned}\Delta_r[H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0,K)]_m &= \sum_B \nu_B[H_m^\ominus(B,T)-U_m^\ominus(B,0K)]\\ &= \sum_B \nu_B H_m^\ominus(B,T)-\sum_B \nu_B U_m^\ominus(B,0K)\\ &= \Delta_r H_m^\ominus(T)-\Delta_r U_m^\ominus(0K)\end{aligned}$$

其中 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$是温度为 T 时反应的标准摩尔焓变,$\Delta_r U_m^\ominus(0K)$为 0K 时反应的标准摩尔内能变。上式可写作

$$\Delta_r U_m^\ominus(0K)=\Delta_r H_m^\ominus(T)-\Delta_r[H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)]_m \tag{7-45}$$

此式表明,只要知道了某一温度下的反应热和反应的热焓函数增量,即可计算出 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$。通常,用 298.15K 时各物质的生成焓及热焓函数数据求 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$。

例 7-16　由手册查得:700K 时 $CO_2(g)$,$H_2(g)$,$CO(g)$,$H_2O(g)$的自由能函数分别为 $-211.86J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ $-126.6J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,$-192.6J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,$-184.2J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。另外还查得:298.2K 时 $CO_2(g)$,$H_2(g)$,$CO(g)$,$H_2O(g)$的生成焓分别为 $-393.51\times10^3J\cdot mol^{-1}$,0,$-110.52\times10^3J\cdot mol^{-1}$,$-241.83\times10^3J\cdot mol^{-1}$;298.2K 时各气体的热焓函数分别为 $9.364\times10^3J\cdot mol^{-1}$,$8.468\times10^3J\cdot mol^{-1}$,$8.673\times10^3J\cdot mol^{-1}$,$9.910\times10^3J\cdot mol^{-1}$。试计算水煤气反应 $CO(g)+H_2O(g)=CO_2(g)+H_2(g)$在 700K 时的 $K^\ominus$。

解:先由 298.2K 时的数据求 $\Delta_r U_m^\ominus(0K)$,根据式(7-45):

$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^\ominus(0K) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.2K)-\Delta_r[H_m^\ominus(298.2K)-U_m^\ominus(0K)]_m\\ &= \Delta_f H_m^\ominus(CO_2)+\Delta_f H_m^\ominus(H_2)-\Delta_f H_m^\ominus(CO)\\ &\quad -\Delta_f H_m^\ominus(H_2O)-[H_m^\ominus(298.2K)-U_m^\ominus(0K)](CO_2)\\ &\quad -[H_m^\ominus(298.2K)-U_m^\ominus(0K)](H_2)+[H_m^\ominus(298.2K)\\ &\quad -U_m^\ominus(0K)](CO)+[H_m^\ominus(298.2K)-U_m^\ominus(0K)](H_2O)\\ &= (-393.51\times10^3+0+110.52\times10^3\\ &\quad +241.83\times10^3-9.364\times10^3-8.468\times10^3\\ &\quad +8.673\times10^3+9.910\times10^3)J\cdot mol^{-1}\\ &= -40.41\times10^3J\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

700K 时此反应的摩尔自由能函数增量为

$$
\begin{aligned}
&\Delta_r\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}\right]_m \\
&=\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}\right](CO_2)+\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}\right](H_2) \\
&\quad-\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}\right](CO)-\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}\right](H_2O) \\
&=[-211.86+(-126.6)-(-192.6)-(-184.2)]J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} \\
&=38.34J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
-R\ln K^\ominus&=\Delta_r\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}\right]_m+\frac{\Delta_r U_m^\ominus(0K)}{T} \\
&=\left(38.34+\frac{-40.41\times10^3}{700}\right)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} \\
&=-19.39J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}
\end{aligned}
$$

所以

$$K^\ominus = e^{19.39/8.314} = 10.30$$

其他温度下的 $K^\ominus$ 也可用类似的方法求得。

表 7-1 列出了各种温度下反应 $I_2(g)$══$2I(g)$的 $K^\ominus$ 的计算值与实测值。可以看出，统计热力学的计算结果能与实验较好地符合。有些反应的平衡常数难于实验测定，例如 H_2 的离解常数，在这种情况下，还是计算值可靠。如 H_2 在 2000K 时的离解度，实验值有 0.17%，0.63%和 100%三个，而计算值为 0.086%。

表 7-1　$I_2(g)$══$2I(g)$的 $K^\ominus$

T/K	$K^\ominus$(计算值)	$K^\ominus$(实验值)
1073	0.0113	0.0114
1173	0.0479	0.0474
1273	0.165	0.165
1373	0.497	0.492
1473	1.22	1.23

总之，利用统计热力学的方法可以计算各个温度下的平衡常数，这种计算结果一般比实验值精确可靠。但是对于复杂的多原子分子，往往由于缺乏振动频率等数据，这种方法的应用受到限制。目前此法主要应用于简单结构的低压气体反应。

7.6　各种因素对于化学平衡的影响

在一定条件下，一个化学平衡的位置是确定的。若改变平衡系统的某些条件，往往将打破平衡，结果平衡位置发生变化，这一现象称做平衡移动。平衡移动问题是生产部门十分关心的问题之一。人们总是希望平衡能向着自己需要的方向移动。例如，对于产生产品的反应，希望平衡位置尽可能靠近产物一侧；而对于副反应，则希望平衡位置尽可能靠近反应物一侧。为了达到此目的，就必须了解各种人为可控制因素如何影响化学平衡。

7.6.1　平衡移动问题的共性

任何一个平衡移动过程，都可用图 7-7 表示。起初，系统处于平衡状态 1，此时 $\Delta_r G_{m,1}=0$。若突然改变某个可人为控制的因素 F(如 T, p 等)，则系统变化到一个"新状态"。这个状态代表单独改变 F 之后系统的瞬时情况。由于 F 改变极快，系统中还未来得及发生化学反应及其他物质变化，即此时系统中除 F 之外的其他所有性质仍保持状态 1 的情况，因此"新状态"在热力学上未必是平衡状态。设此时化学反应的摩尔 Gibbs 函数变为 $\Delta_r G_m$。若 $\Delta_r G_m<0$，则反应将正向进行直到新的平衡状态 2，称平衡右移；若 $\Delta_r G_m>0$，反应将逆向进行直到新的平衡状态 2，称平衡左移；若 $\Delta_r G_m=0$，表明 F 改变之后，系统仍处于平衡状态，即因素 F 对平衡没有影响。

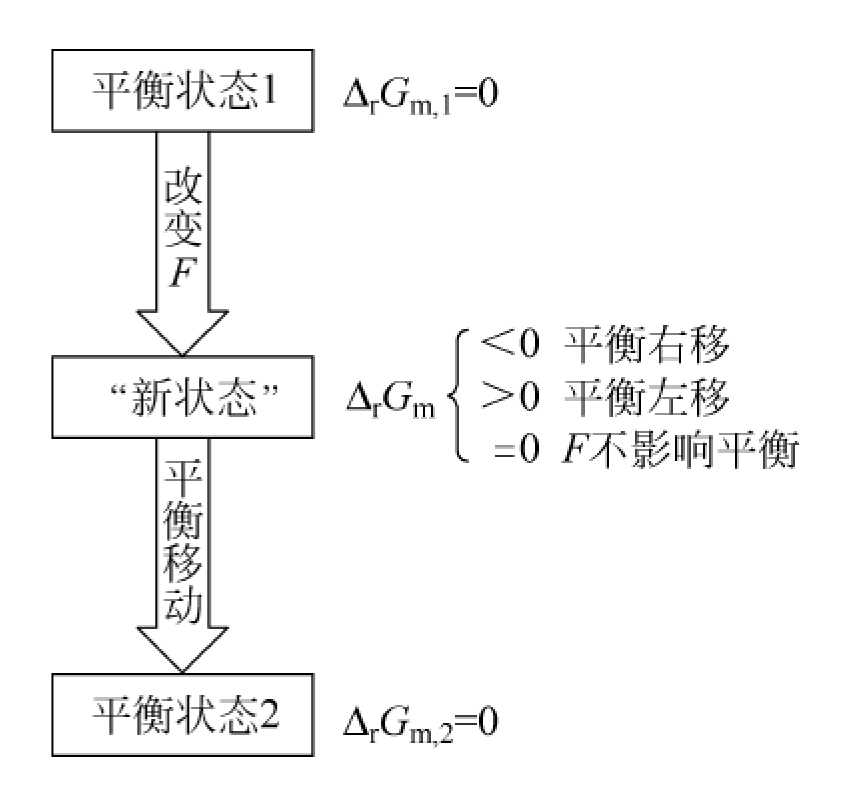


图 7-7　平衡移动问题的共性示意图

可见，所有平衡移动问题，实质上都是"新状态"时 $\Delta_r G_m$ 的计算问题，即平衡移动是一个化学反应方向问题。只要我们抓住这个关键，一切平衡移动问题都不难解决。

设 J 和 $K^\ominus$ 分别代表"新状态"时的活度积和平衡常数，T 是此时系统的温度，据化学反应等温式得

$$\Delta_r G_m = RT\ln\frac{J}{K^\ominus}$$

因此，求取 $\Delta_r G_m$ 的关键是正确描述"新状态"并计算此时的 J 和 $K^\ominus$，只要确定了两者的相对大小，即可判断平衡如何移动，即

$$J\begin{cases}<K^\ominus & \text{平衡右移}\\ >K^\ominus & \text{平衡左移}\\ =K^\ominus & \text{平衡不移动}\end{cases} \tag{7-46}$$

以下根据此式分别讨论温度、压力、惰性气体及浓度诸因素对于化学平衡的影响。

7.6.2　温度对于化学平衡的影响

温度对于平衡常数的影响已在 7.3.2 节中详细讨论过。当反应系统处于平衡状态 1 时，$\Delta_r G_{m,1}=0$。若改变此系统的温度，根据化学反应等温式，"新状态"时的 $\Delta_r G_m$ 将由于平衡常数改变而不等于 $\Delta_r G_{m,1}$，即 $\Delta_r G_m\neq 0$，从而使平衡移动，因此，温度对于化学平衡的影响是通过改变平衡常数来实现的。下面我们以理想气体反应为例讨论这种影响。

有一理想气体平衡混合物处于状态 1(T_1, p, x_B, x_C, …)，此时反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 的摩尔 Gibbs 函数变等于 0：

$$\Delta_r G_{m,1} = 0$$

由化学反应等温式知，此时

$$J_1 = K_1^\ominus \tag{7-47}$$

现在单独将温度改变为 T_2，则系统的"新状态"为 T_2, p, x_B, x_C, …。由于总压 p 及组成没有改变，所以各气体的分压也没有变化，因而此时的 J 不变，但平衡常数 $K^\ominus$ 却改变了：

$$J = J_1$$
$$K^\ominus \neq K_1^\ominus$$

与式(7-47)相联系,得“新状态”时:

$$J \neq K^\ominus$$

于是将有反应发生,使平衡移动。具体讨论如下:

(1) 若是吸热反应,升高温度使平衡常数增大:

$$J = J_1$$
$$K^\ominus > K_1^\ominus$$

所以

$$J < K^\ominus$$

在“新状态”下反应正向进行,即平衡右移。因此,升高温度,平衡向吸热方向移动。

(2) 若是放热反应,则升高温度使平衡常数减小:

$$J = J_1$$
$$K^\ominus < K_1^\ominus$$

所以

$$J > K^\ominus$$

表明平衡左移。反之,降低温度将使平衡右移。因此,降低温度,平衡向放热方向移动。

对于非理想气体反应和溶液反应,温度除影响平衡常数 $K^\ominus$ 以外,也影响 J,情况比理想气体反应复杂,但上述两个结论仍能适用。

7.6.3　压力对于化学平衡的影响

下面以理想气体反应为例讨论压力对化学平衡的影响。在化学反应等温式 $\Delta_r G_m = RT\ln(J/K^\ominus)$ 中,$K^\ominus$ 不受压力的影响,所以压力对于化学平衡的影响是通过改变 J 来实现的。

$$J = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} = \prod_B \left(\frac{x_B p}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$$

即

$$J = \prod_B \left(\frac{x_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B} \cdot p^{\sum_B \nu_B} \tag{7-48}$$

此式表明,改变反应压力 p 有可能使 J 值变化。

当理想气体反应系统处于平衡状态 1($T, p_1, x_B, x_C, \cdots$)时:

$$J_1 = K_1^\ominus$$

若单独将压力改变为 p_2,“新状态”($T, p_2, x_B, x_C, \cdots$)下的 J 和 $K^\ominus$ 具体讨论如下。

(1) 若 $\sum_B \nu_B < 0$,即减分子反应。据式(7-48),增大压力将使 J 减小,而 $K^\ominus$ 不变,即

$$J < J_1$$
$$K^\ominus = K_1^\ominus$$

所以

$$J < K^\ominus$$

表明平衡右移。因此,增大压力使理想气体化学平衡向减分子方向移动。

（2）若 $\sum_{B}\nu_B>0$，即增分子反应。增大压力将使 J 增大，而 $K^\ominus$ 不变，即

$$J>J_1$$
$$K^\ominus=K_1^\ominus$$

所以

$$J>K^\ominus$$

表明平衡左移。反之，减小压力将使平衡右移。因此，减小压力使理想气体化学平衡向增分子方向移动。

（3）若 $\sum_{B}\nu_B=0$，即等分子反应。当压力改变时，J 和 $K^\ominus$ 均不发生变化：

$$J=J_1$$
$$K^\ominus=K_1^\ominus$$

所以

$$J=K^\ominus$$

表明改变压力后系统仍处于平衡状态，即平衡不移动。因此，压力不影响等分子的理想气体化学平衡。

压力对于理想气体化学平衡的上述影响规律，也适用于低压下的实际气体反应。但对高压气相反应，压力对 J 的影响要复杂一些，在处理这类问题时，不宜简单地套用上面三个结论，只能通过具体比较“新状态”时的 J 和 $K^\ominus$ 来判断。

例 7-17　在 800K，101325Pa 下，气相反应

$$A(g)+\frac{1}{2}B(g)=\!=\!=C(g)$$

达到平衡，试讨论在下列条件下平衡将如何移动：

（1）在等温下将系统压力增大到 1013250Pa；

（2）在等温下将系统压力增大到 400×101325Pa，已知此压力下 $\gamma_C/(\gamma_A\gamma_B^{1/2})=20$。

解：（1）显然，在 101325～1013250Pa 的较低压力范围内，可近似作为理想气体反应。在初态时：

$$J_1=K_1^\ominus$$

增大压力后，由于总压增大为原来的 10 倍，所以“新状态”下每种气体的分压均增大为原来的 10 倍：

$$J=J_1\cdot 10^{1-1-1/2}=10^{-1/2}J_1=\frac{K_1^\ominus}{\sqrt{10}}$$

改变压力后平衡常数不发生变化，即

$$K^\ominus=K_1^\ominus$$

比较以上两式得，$J<K^\ominus$，因此平衡右移，与“增大压力使平衡向减分子方向移动”的规律相符。此结果表明，在处理低压气体反应时，不必具体比较“新状态”的 J 与 $K^\ominus$ 而直接套用上述结论即可。

（2）当压力增大到 400×101325Pa 时，不再是理想气体反应，应具体比较 J 与 $K^\ominus$ 的相对大小。在初始状态时：

$$J_1=K_1^\ominus$$

而在“新状态”下，每种气体的分压均增大为初态的 400 倍，而逸度将分别增大为原来的

$400\gamma_A$,$400\gamma_B$,$400\gamma_C$ 倍,所以

$$J = J_1 \cdot \frac{400\gamma_C}{400\gamma_A(400\gamma_B)^{1/2}} = J_1(400)^{-1/2} \cdot \frac{\gamma_C}{\gamma_A\gamma_B^{1/2}}$$
$$= J_1(400)^{-1/2} \cdot 20 = J_1$$

改变压力后平衡常数不发生变化,即

$$K^\ominus = K_1^\ominus$$

所以,“新状态”下 $J = K^\ominus$,因此增大压力后平衡不发生移动。

对于无气体参与的反应,当压力单独改变时,各物质的活度只发生极微小的变化,即 J 的变化甚微。因此,在压力改变不很大时,常常忽略压力对这类反应平衡的影响。

7.6.4 惰性气体对于化学平衡的影响

在化学反应系统中,常存在某些不参与化学反应的气体,称惰性气体。惰性气体对平衡的影响是通过改变 J 实现的,因为 $K^\ominus$ 不受惰性气体的影响。

有一个理想气体平衡混合物,在保持总压不变的情况下往系统中添加惰性气体,系统的体积变大,在“新状态”下,参与反应的各气体的分压都减小了同样的倍数,这与减小反应系统的总压等效。因而在定压下加入惰性气体,相当于减小压力:加入惰性气体,使理想气体反应平衡向着增分子方向移动,对于等分子反应不产生影响;若理想气体反应在某刚性容器中达到平衡,加入惰性气体后,总压升高,但在“新状态”下各气体的分压并不发生变化,因而 J 保持不变,即 $J = J_1$,又因为 $K^\ominus = K_1^\ominus$,所以 $J = K^\ominus$,因此平衡不发生移动。即等容下加入惰性气体,对理想气体反应平衡不产生影响。例如,在某温度下,低压气相反应 $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \!=\!=\!= SO_3(g)$ 达到平衡,此时压力为 p,若将此混合气体压缩至 $2p$,则由于 $\sum_B \nu_B < 0$,使平衡右移,结果使系统中的 SO_3 含量提高;若在等容的情况下往原平衡系统中加入 $N_2(g)$,使压力同样升高到 $2p$,平衡却不发生移动,系统中 $SO_3(g)$ 的物质的量不发生改变。

惰性气体对理想气体反应(或低压气体反应)平衡的上述影响规律,不宜简单地套用于高压气体反应,因为此时惰性气体对 J 的影响情况复杂,这时只能通过比较“新状态”时的 J 和 $K^\ominus$ 来判断。

7.6.5 浓度对于化学平衡的影响

改变反应系统中某些物质的浓度时,能使 J 值改变,因此改变浓度将影响平衡。由于反应物的计量数 $\nu_B < 0$,而产物的 $\nu_B > 0$,因而据 $J = \prod_B a_B^{\nu_B}$ 知:当添加反应物或取出产物后,J 值变小。某平衡混合物中:

$$J_1 = K_1^\ominus$$

当往系统中添加反应物或从系统中取走产物时,在“新状态”下,J 值减小而 $K^\ominus$ 值不变,即

$$J < J_1$$
$$K^\ominus = K_1^\ominus$$

所以

$$J < K^\ominus$$

于是反应将进一步正向进行，生成更多的产物。这表明，添加反应物或取走产物，使平衡右移；用同样方法分析可知，减小反应物浓度或增加产物浓度可使平衡左移。

虽然添加反应物和取走产物都可使平衡右移，但具体做法及效果却大不相同，以下分别予以讨论。

1. 添加反应物

设一均相反应 A+B═══C 已达平衡，若反应物 A 和 B 以等物质的量投料，则二者的转化率相同。现往平衡系统中添加 A，则反应进一步正向进行，达到新的平衡，结果使产物 C 的量增多，反应物 B 的量减少。因此，往平衡系统中添加某种反应物后可提高其他反应物的转化率。这一点在生产中被广泛应用。任何一个生产过程，不仅要多出产品而且还要降低成本，人们总希望那些价格昂贵的原料的转化率得到最大限度的提高，因此，一般生产过程都不按理论比投料，而是让廉价易得的反应物过量，以提高那些昂贵反应物的转化率。

例 7-18　在 773K 时反应 $C_2H_4(g)+H_2O(g)═══C_2H_5OH(g)$ 的 $K^\ominus=0.01505$，试计算在 773K，1013250Pa 下，以下两种情况时乙烯的转化率：(1) $C_2H_4(g)$ 和 $H_2O(g)$ 的投料均为 1mol；(2) $C_2H_4(g)$ 投料 1mol，$H_2O(g)$ 投料 10mol。并将(1)和(2)加以比较。

解：(1)

	$C_2H_4(g)$	$+H_2O(g)$	$═══C_2H_5OH(g)$
反应前：	1mol	1mol	0
平衡后：	$(1-x)$mol	$(1-x)$mol	$x$mol

$$\sum_B n_B=[(1-x)+(1-x)+x]\text{mol}=(2-x)\text{mol}$$

$$K^\ominus=\frac{\dfrac{x}{2-x}\dfrac{p}{p^\ominus}}{\left(\dfrac{1-x}{2-x}\dfrac{p}{p^\ominus}\right)^2}=\frac{x(2-x)p^\ominus}{(1-x)^2p}$$

$$=\frac{x(2-x)\times 101325}{(1-x)^2\times 1013250}=0.01505$$

即

$$x^2-2x+0.1308=0$$
$$x=0.0677$$

即平衡后生成 $C_2H_5OH(g)$ 0.0677mol，乙烯的转化率为 6.77%。

(2)

	$C_2H_4(g)$	$+H_2O(g)$	$═══C_2H_5OH(g)$
反应前：	1mol	10mol	0
平衡后：	$(1-y)$mol	$(10-y)$mol	$y$mol

$$\sum_B n_B=[(1-y)+(10-y)+y]\text{mol}=(11-y)\text{mol}$$

$$K^\ominus=\frac{\dfrac{y}{11-y}\dfrac{p}{p^\ominus}}{\left(\dfrac{1-y}{11-y}\dfrac{p}{p^\ominus}\right)\left(\dfrac{10-y}{11-y}\dfrac{p}{p^\ominus}\right)}=\frac{y(11-y)p^\ominus}{(1-y)(11-y)p}$$

$$\frac{y(11-y)\times 101325}{(1-y)(11-y)\times 1013250}=0.01505$$

即

$$y^2-11y+1.308=0$$
$$y=0.120$$

即平衡后生成 $C_2H_5OH(g)$0.120mol,乙烯的转化率为 12.0%。

此例中,(2)相当于向(1)的平衡系统中又添加了 9mol $H_2O(g)$。计算结果证实,平衡向着生成产物 C_2H_5OH 的方向移动了,乙烯的转化率较(1)有所提高。

2. 取走产物

从平衡混合物中取走某种产物,可使反应正向进行。如果某种产物在平衡系统中单独存在(例如纯气体),则可用人工方法容易地将该产物取走。例如:某容器内 $CaCO_3(s)$达分解平衡,只需接一根管子即可将 $CO_2(g)$取走。但是这种情况较少见,在气相反应和溶液反应中,都是产物与反应物均相混合,欲单独取走某些产物是困难的。如果我们在系统中另外添加一个 $K^\ominus$ 值很大(即进行程度很高)的反应,这个反应恰能消耗掉前一个反应的某种产物(当然不能是我们所需要的产品),则前一个反应的平衡遭到破坏,反应将进一步正向进行。这种用一个进行程度很大的反应带动另一个进行程度较小的反应,使之平衡右移从而获得更多产品的方法称为反应的耦合。例如,乙苯脱氢制取苯乙烯的反应

$$C_8H_{10}(g) = C_8C_8(g)+H_2(g) \qquad (1)$$

在 298K 时,$K_1^\ominus=2.7\times10^{-15}$。由此可见反应(1)进行程度极小,以致几乎觉察不出有苯乙烯生成。而 $H_2(g)$和 $O_2(g)$合成水的反应

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g) \qquad (2)$$

在 298K 时 $\Delta_rG_{m,2}^\ominus=-228.59kJ\cdot mol$,很负,$K^\ominus\approx1.26\times10^{40}$。可见反应(2)进行程度如此之大,可认为反应是进行到底的。因此,只需往反应(1)的平衡系统中加入 $O_2(g)$,就会发生反应耦合:反应(2)发生,从而带动反应(1)正向进行。从整体上看,系统中发生的反应是:

$$C_8H_{10}(g)+\frac{1}{2}O_2(g) = C_8H_8(g)+H_2O(g) \qquad (3)$$

$$K_3^\ominus=(2.7\times10^{-15})\times(1.26\times10^{40})=3.4\times10^{25}$$

反应(3)是乙苯氧化脱氢反应,进行程度远远大于反应(1),几乎可以认为乙苯完全变为苯乙烯,因此,可用反应(3)制取苯乙烯,它可以看做是反应(2)与反应(1)耦合的结果。

反应耦合的方法在尝试设计新的合成路线时,常常是有用的。类似的例子很多,不再一一列举。总之,反应的耦合,实际上是利用一个进行程度很高的反应减少另一个难于进行的反应的某种产物,从而使这个难进行的反应平衡右移,获得更多人们所希望的产物。

以上我们分别讨论了各种人为可控制因素对于化学平衡的影响。从中可以发现,平衡移动是有统一规律的:当某一因素变化时,平衡总是朝着抵消这种变化的方向移动。具体说,如果人为地升高了反应温度,反应系统本身将力图把温度再降下来,因此平衡将向着吸热的方向移动;如果增加了反应压力,反应系统本身就力图把压力降低,因此平衡向着减少分子的方向移动;如果增加了反应物的浓度,反应系统就力图减少反应物浓度,从而平衡向

着生成产物的方向移动。总之，当人们改变平衡系统的状态后，化学反应系统本身总是力图保持其原来的状态，这类似于物理学中的惯性行为，故可称为"化学反应的惯性"。这个统一规律最早由 A. L. Lechatelier 提出，人们称之为 Lechatelier 原理：任何处于化学平衡的系统，由于确定平衡的某一因素的改变，平衡就向减弱这个改变的方向移动。

习题

7-1　298.2K 时，有潮湿空气与 $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O(s)$ 接触，试问空气的湿度应等于多少，才能使 $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O(s)$

(1) 不发生变化；

(2) 失去水分(即风化)；

(3) 吸收水分(即潮解)？

若用 A 代表 Na_2HPO_4，已知每两种盐 $A \cdot 12H_2O$-$A \cdot 7H_2O$；$A \cdot 7H_2O$-$A \cdot 2H_2O$ 和 $A \cdot 2H_2O$-A 平衡共存时的水蒸气压分别为 2.547kPa，1.935kPa 和 1.037kPa，298.2K 时纯水的蒸气压为 3.171kPa。

7-2　反应 $C+2H_2 \longrightarrow CH_4$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1000K)=19290J \cdot mol^{-1}$，若参加反应的气体是由 10%$CH_4$，80%$H_2$ 和 10%N_2(体积分数)所组成，试问在 $T=1000K$ 及 $p=101325Pa$ 时能否有甲烷生成。

7-3　已知 298.2K 时反应 $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$ 的 $K^{\ominus}=1.013 \times 10^{40}$，此温度下水的蒸气压为 3171Pa，水的密度为 $997kg \cdot m^{-3}$，试求 $\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.2K)$。

7-4　已知反应 $C(s)+2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$ 在 1000K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为 $1.929 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$。

(1) 参加反应的气相中摩尔分数为：10%CH_4，80%H_2，10%N_2，在 1000K，101325Pa 下上述反应能否正向进行？

(2) 若(1)中保持 $n(CH_4)/n(H_2)$ 不变，使 N_2 含量增至 55%，问 1000K，10132.5Pa 下反应能否正向进行？若保持三种气体比例不变而使反应正向进行，总压需为多大？

7-5　在 293K 时 $1dm^3$ 水中能溶解 $0.878dm^3$ 的 $CO_2(g)$，而在 303K 时能溶解 $0.665dm^3$(气体体积均按 273K，101325Pa 情况下计)。

(1) 求 1mol $CO_2(g)$ 在水中的溶解热是多少？该计算做了什么近似？

(2) 如果 293K 时 $1dm^3$ 的纯水的热容 $C_p(H_2O)=4184J \cdot K^{-1}$，而 $1dm^3$ 溶液的热容 $C_p(sln)=4185.5J \cdot K^{-1}$，试求 1mol $CO_2(g)$ 在 293K 时的热容 $C_p(CO_2)$。

7-6　已知 $Br_2(g)$ 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298K)$ 和 $\Delta_f G_m^{\ominus}(298K)$ 分别为 $30.71kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $3.14kJ \cdot mol^{-1}$。

(1) 计算液态溴在 298K 时的蒸气压；

(2) 近似计算溴在 323K 时的蒸气压；

(3) 近似计算 101325Pa 下液态溴的沸点。

7-7　环己烷和甲基环戊烷之间有异构化作用：

$$C_6H_{12}(l) = C_5H_9CH_3(l)$$

该异构化反应的平衡常数与温度的关系为

$$\ln K^{\ominus} = 4.814 - \frac{2059}{T/\text{K}}$$

试求 298K 时异构化反应的熵变 $\Delta_r S_m^{\ominus}$。

7-8 通常钢瓶中所装的压缩 N_2,常含有少量 O_2。在实验室中如欲除去 O_2,可将气体通过高温下的铜粉,使发生如下反应:

$$2\text{Cu(s)} + \frac{1}{2}O_2\text{(g)} = \text{Cu}_2\text{O(s)}$$

已知该反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -166.73 + 0.06301T/\text{K}$,若在 873.2K 时使反应达到平衡,试问经此纯化后,在氮气中剩余氧的浓度为多少?

7-9 反应 $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) = NH_3(g)$ 在 475℃,$p = 300\times 101325\text{Pa}$ 时 $K^{\ominus} = 0.00504$,$\prod_B \gamma_B^{\nu_B} = 0.76$。若起始混合物含有 18%$N_2$,72%$H_2$ 以及 10%的惰性气体(摩尔分数),求 NH_3 的产率。

7-10 PCl_5 的分解反应为

$$PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

在 523.2K,101325Pa 下达到平衡,测得平衡混合物的密度为 $2.695\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,试计算:

(1) PCl_5(g)的离解度:

(2) 反应的 $K^{\ominus}$;

(3) 该反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。

7-11 在 8℃ 时,将 0.13mol N_2O_4 溶于 1dm^3 $CHCl_3$ 中,进行分解反应。平衡时,有 0.45%的 N_2O_4 分解为 NO_2,试计算 850mL $CHCl_3$ 中溶有 0.05mol N_2O_4 时溶液的平衡组成。

7-12 723K 时,将 0.1mol H_2(g)和 0.2mol CO_2(g)通过抽空的瓶中,发生如下反应:

$$H_2(g) + CO_2(g) = H_2O(g) + CO(g) \qquad (1)$$

平衡后的总压力为 50663Pa,经分析其中 H_2O(g)的摩尔分数为 0.10,今在容器中加入过量的 CoO(s)和 Co(s),则容器中又增加了如下平衡:

$$\text{CoO(s)} + H_2(g) = \text{Co(s)} + H_2O(g) \qquad (2)$$

$$\text{CoO(s)} + \text{CO(g)} = \text{Co(s)} + CO_2(g) \qquad (3)$$

经分析此时容器中 H_2O(g)的摩尔分数为 0.30,试计算 $K_1^{\ominus}$,$K_2^{\ominus}$,$K_3^{\ominus}$。

7-13 反应①:$2NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$

反应②:$CuSO_4\cdot 5H_2O(s) = CuSO_4\cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$

已知在 323K 各自平衡时,反应①的离解压为 4000Pa,反应②的水蒸气压力为 6052Pa。试计算由 $NaHCO_3$、Na_2CO_3、$CuSO_4\cdot 3H_2O$ 和 $CuSO_4\cdot 5H_2O$ 所组成的系统在平衡时二氧化碳的分压。

7-14 873K 和 101325Pa 下,反应 $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$ 达到平衡,若把压力从 $p^{\ominus}$ 提高到 $50p^{\ominus}$,试计算:

(1) 若各气体均为理想气体,平衡有无变化?

(2) 若 $50p^{\ominus}$ 时各气体的逸度系数为 $\gamma(CO_2) = 1.09$,$\gamma(H_2) = 1.10$,$\gamma(CO) = 1.23$,$\gamma(H_2O) = 0.77$,平衡有无变化?

7-15 在某一定温度下,有一定量的 PCl_5(g)在 101325Pa 下的体积为 1dm^3,在该情况

下 PCl_5(g)的离解度设为 50%，说明在下列情况中，PCl_5 的离解度是增加，减小，还是不变。

(1) 使气体的总压力降低，直到体积增加到 $2dm^3$；

(2) 通入氮气，使体积增加到 $2dm^3$，而压力仍为 101325Pa；

(3) 通入氮气，使压力增加到 202650Pa，而体积仍维持为 $1dm^3$；

(4) 通入氯气，使压力增加到 202650Pa，而体积仍维持为 $1dm^3$。

7-16　潮湿的 Ag_2CO_3(s)于 383K 时在空气流中干燥去水，计算空气中 CO_2 的分压为多大才能防止 Ag_2CO_3 分解。已知各物质的热容及 298K 时的 $S_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 如下：

	Ag_2CO_3(s)	Ag_2O(s)	CO_2(g)
$S_m^\ominus/(J^{-1}\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$：	167.36	121.75	213.80
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$：	−501.662	−30.585	−393.514
$C_{p,m}/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$：	109.62	65.69	37.66

7-17　在各不同温度下，系统 $CaSO_4\cdot 2H_2O(s)$ $=\!=\!=$ $CaSO_4(s)+2H_2O(g)$的平衡压力和纯水的饱和蒸气压如下：

t/℃	50	55	60	65
p/Pa：	10666	14532	19865	27198
$p^*(H_2O)$/Pa：	12266	15732	19865	25064

由于 $CaSO_4$ 在水中的溶解度很小，可以认为饱和溶液的蒸气压与纯水的相等。

(1) 在一个预先抽成真空的密闭容器中，将二水化合物从 50℃加热到 65℃，会观察到什么现象？为什么？

(2) 当 $CaSO_4$ 溶液在 65℃蒸发时，会分离出什么固相？在 55℃蒸发时又如何？为什么？

(3) 在 55℃蒸发，当溶液饱和时，如果加入足够量的 CaCl 使它的蒸气压降低 10%，会分离出什么固相？为什么？

7-18　$CaCO_3$(s)在不同温度下的分解压如下：

t/℃：	500	600	700	800	897	1000	1100	1200
分解压/$p^\ominus$：	0.000096	0.00242	0.0292	0.220	1.000	3.871	11.50	23.68

(1) 绘出 p-T 图，指出各区中的相态；

(2) 在石灰窑中烧生石灰时，若窑中气体不与外界对流，窑的温度至少应维持在多少度？

(3) 若用焦炭作燃料，通入空气的量能使所有的焦炭燃烧为 CO_2，燃烧后的气体从窑顶逸出。从纯热力学角度来讲，窑温至少应维持在多少度？为了保持生产正常进行，实际的窑温应控制在多少度？

7-19　298K 时纯 I_2(s)的蒸气压为 40.7Pa，I_2(s)在水中溶解度为 $1.32mol\cdot m^{-3}$。若以浓度为 $1000mol\cdot m^{-3}$且服从 Henry 定律的 I_2 的水溶液为标准状态，试计算此溶液中碘的标准生成 Gibbs 函数 $\Delta_f G_m^\ominus$。

7-20　已知 298K 时如下各物质的生成 Gibbs 函数数据：

	CO(g)	CO_2(g)	H_2O(g)	H_2O(l)
$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$：	−134.252	−394.384	−228.593	−237.191

(1) 求 298K 时反应 $CO(g)+H_2O(g)═══CO_2(g)+H_2(g)$的平衡常数；

(2) 试计算 298K 时水的蒸气压；

(3) 将各分压为 101325Pa 的 CO，CO_2，H_2 混合气体与过量的水接触，在 298K 时达到平衡时各气体的分压为多少？(体积固定)

7-21　试证明：气相反应 A+B═══2C 的平衡常数 $K^\ominus(g)$与该反应在溶液中进行的平衡常数 $K^\ominus(sln)$的关系为：$\dfrac{K^\ominus(g)}{K^\ominus(sln)}=\dfrac{k_C^2}{k_A\cdot k_B}$，其中 k_A，k_B，k_C 分别为 A，B，C 溶于该溶剂中的 Henry 常数。

7-22　在催化剂作用下，将乙烯气体通过水柱生成乙醇水溶液，其反应式如下：

$$C_2H_4(g)+H_2O(l)═══C_2H_5OH(aq)$$

已知 298K 时纯乙醇的饱和蒸气压为 7599Pa，它的标准态溶液($c=1000mol\cdot m^{-3}$)的平衡蒸气压为 533Pa，各反应物质的 $\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$为：

C_2H_5OH(l)	H_2O(l)	C_2H_4(g)
−174.77	−237.19	68.18

求此反应的平衡常数。

7-23　已知反应 A⟶B 在 273K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus=0$，且 $\Delta_r S_m^\ominus$与温度的关系如下：

$$\Delta_r S_m^\ominus/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})=11.5-2.59\ln(T/K)$$

(1) 试导出平衡常数与温度的具体函数关系 $K^\ominus=f(T)$；

(2) 求 373K 时该反应的 $K^\ominus$。

7-24　已知反应：$2NaHCO_3(s)═══Na_2CO_3(s)+H_2O(g)+CO_2(g)$在 373.2K 时 $K^\ominus=0.231$。

(1) 在 373.2K，$10dm^3$ 的一容器中含有 0.10mol 的 Na_2CO_3 和 0.2mol H_2O(g)，试计算最少需往此容器中通入多少摩尔 CO_2(g)方能使 Na_2CO_3 全部变为 $NaHCO_3$。

(2) 在 373.2K，$10dm^3$ 的容器中放置有 0.10mol 的 Na_2CO_3 和 0.2mol CO_2(g)及 0.2mol 的 H_2O(g)，试计算达到平衡后的总压力以及 Na_2CO_3(s)和 $NaHCO_3$(s)的物质的量各为多少？

(3) 在 373.2K，101325Pa 下欲干燥潮湿的 $NaHCO_3$(s)，在 $NaHCO_3$ 上面通过含 CO_2 和水蒸气的气流，试问此气体混合物中水蒸气分压为多少才能防止 $NaHCO_3$ 在干燥过程中不分解为 Na_2CO_3？

7-25　今有下列五种物质组成一个平衡系统：FeO(s)，Fe_3O_4(s)，Fe(s)，CO(g)和 CO_2(g)。设气体不溶于固相内，各固体间不形成固溶体。从手册中查得 298.2K 时各物质的下列数据：

	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	$C_{p,m}^\ominus/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$
Fe(s)	0	0	25.1
FeO(s)	−266.5	−244.3	43.5
Fe_3O_4(s)	−1117.1	−1014.2	152.3
CO(g)	−110.5	−137.2	29.3
CO_2(g)	−393.7	−394.6	37.2

(1) 试用相律求此平衡系统的自由度数，并举出两套合适的独立变量；

(2) 试证明此平衡系统在压力为 101325Pa 时的平衡温度约为 1120K。

7-26　298K 时将 1mol C_2H_5OH(l)与 0.091mol 乙醛 CH_3CHO(l)混合，所得溶液的体积为 0.063dm³。当反应达平衡后，90.72%的乙醛依下式反应：

$$2C_2H_5OH + CH_3CHO \xlongequal{} CH_3CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$$

(1) 若溶液为理想稀薄溶液，计算平衡常数 $K^\ominus$(组成单位用 $mol\cdot m^{-3}$)；

(2) 若将溶液用 0.300dm³ 的惰性溶剂冲稀，试求乙醛的转化率。

7-27　在 800K 的容器内，将 H_2(g)与 ZnO(s)和 Zn(l)作用达到平衡。已知反应 ZnO(s)+H_2(g)══Zn(g)+H_2O(g)的 $\Delta_r G_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1})=232000-160T/K$，并且液态 Zn(l)的沸点为 1179K，气化热为 $22.252kJ\cdot mol^{-1}$，问平衡系统中 H_2(g)和 H_2O(g)两种气体的物质的量的比为多少？

7-28　某稀溶液中，溶质 B 的质量摩尔浓度为 b_B，溶剂的沸点升高常数为 K_b。而溶质按式 2B══B_2 在溶液中聚合，其平衡常数为 $K^\ominus$，证明：

$$K^\ominus = \frac{K_b(K_b b_B - \Delta T_b)b^\ominus}{(2\Delta T_b - K_b b_B)^2}$$

式中 ΔT_b 为溶液的沸点升高值。

7-29　A 为一种有机物，A_3 为 A 的三聚体。已知液态 A 和液态 A_3 的正常沸点分别为 294K 和 398K，在 310.8K 时它们的蒸气压 p_1^* 和 p_2^* 分别为 178479Pa 和 3000Pa。气相反应 3A(g)⟶A_3(g)在 310.8K 和 296.1K 时的平衡常数 $K^\ominus$ 分别为 0.03515 和 0.4128，且该气相反应的 $\Delta_r S_m^\ominus=-457.5J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。若反应容器中液态 A 与液态 A_3 一直存在，且形成理想溶液：

(1) 试证明上述气相反应的 $K^\ominus$ 表达式为

$$K^\ominus = \frac{p_2^*(p_1^* - p)(p_1^* - p_2^*)^2(p^\ominus)^2}{[p_1^*(p - p_2^*)]^3}$$

式中 p 为气相反应达平衡时的总压；

(2) 求液相反应 3A(l)⟶A_3(l)的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$。

7-30　298K 时，Hg_2Cl_2(s)和 AgCl(s)在水中的溶解度分别为 $6.5\times10^{-7}mol\cdot kg^{-1}$ 和 $1.3\times10^{-5}mol\cdot kg^{-1}$，标准生成 Gibbs 函数分别为 $-210.7kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $-109.7kJ\cdot mol^{-1}$，试求 298K，101325Pa 下反应

$$2Ag(s) + Hg_2Cl_2(aq) \xlongequal{} 2AgCl(aq) + 2Hg(l)$$

的平衡常数。

7-31　光气生产条件的热力学分析：

光气生产的化学反应式为：CO(g)+Cl_2(g)══$COCl_2$(g)，以活性炭为催化剂，简单流

程如图7-8所示。CO和Cl_2分别由流量计计量后混合均匀，然后进入反应器，反应器的上部温度保持在300℃，反应器下部保持在室温25℃。平衡后的气体再用−20℃的冷冻盐水冷凝，得到液态的光气成品。未冷凝的气体(即尾气)通入NaOH溶液中，将光气吸收后放入大气，整个生产过程在常压下进行。

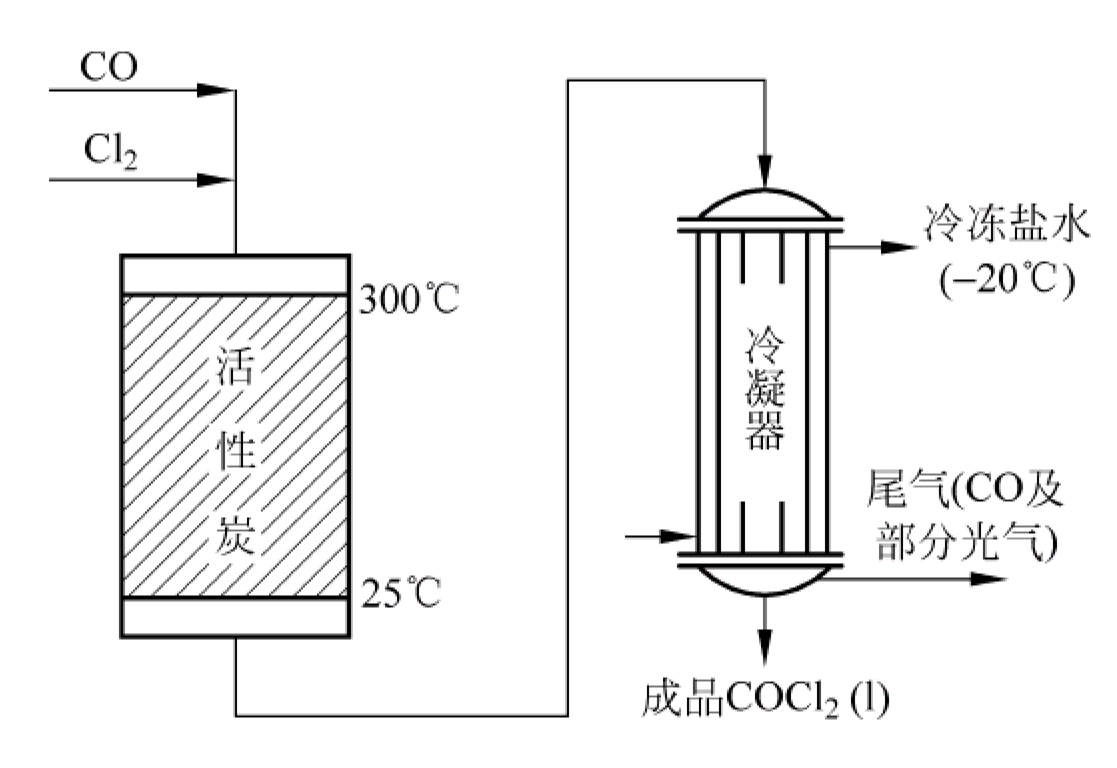


图7-8　光气生产流程

(1) 反应器的温度区间为25～300℃，试计算该反应在25℃及300℃时的反应热。

(2) Cl_2极易溶于液态$COCl_2$中，从而降低了产品的质量，通常要求生产的光气中Cl_2的质量分数小于0.1%。若CO和Cl_2的物质的量比按1∶1进料，分别在25℃和300℃下反应，达到平衡时能否满足上述要求。

(3) 由于实际生产中原料流量不稳定：按(2)中的比例进料时光气的质量也不稳定，即Cl_2含量有时小于0.1%，有时会大于0.1%。试从化学平衡原理进行分析，造成质量不稳定的原因是什么？如果CO和Cl_2按1.1∶1进料，试计算平衡气的组成。

(4) 若在5×101325Pa下进行生产，计算平衡气体的组成。

计算中所需的数据请自行查阅。通过以上运算，请讨论温度、原料配比和压力对于光气生产的影响。

7-32　反应A(g)+B(g)══C(g)在25℃及标准压力$p^\ominus$下$\prod_B (p_B^{eq}/p^\ominus)^{\nu_B} = a$，且25℃，100$p^\ominus$时$\prod_B \gamma_B^{\nu_B} = 120$。

(1) 当反应压力由$p^\ominus$提高到100$p^\ominus$(温度不变)时，此反应的$\prod_B (p_B^{eq}/p^\ominus)^{\nu_B}$和$K^\ominus$各为多少？平衡混合物中C(g)的含量将如何变化？

(2) 若(1)中的$\prod_B \gamma_B^{\nu_B} = 1.2$(其他条件同上)，则$\prod_B (f_B^{eq}/p^\ominus)^{\nu_B}$为多少？平衡时C(g)的含量将如何变化？

7-33　理想气体反应$N_2(g)+3H_2(g)$══$2NH_3(g)$，在一定温度及标准压力$p^\ominus$下，平衡系统中各物质的量分别为$n(N_2)=4mol$，$n(H_2)=1mol$，$n(NH_3)=1mol$。

(1) 若保持系统的温度和压力不变，往其中加入0.1mol N_2，则平衡如何移动？

(2) 若保持温度和压力不变，往原系统中加入0.1 mol H_2，则平衡如何移动？

7-34　利用自由能函数以及其他有关表值计算在298.2K时下列理想气体反应的平衡常数：

(1) $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$

(2) $CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$

7-35　已知 300K 时：

气　体	H_2	HD	D_2
$\tilde{\nu}\times10^{-5}/m^{-1}$	4.371	3.786	3.092
$I\times10^{47}/(kg\cdot m^2)$	0.458	0.613	0.919

试计算反应 $H_2(g)+D_2(g) = 2HD(g)$ 在 300K 时的平衡常数。已知反应的 $\Delta_r U_m^\ominus(0K) = 656.9J\cdot mol^{-1}$。

7-36　已知下列数据：

物　质	$H_2(g)$	$D_2(g)$	$HD(g)$
M_r	2.0	4.0	3.0
θ_r/K	85.4	43.0	64.3
θ_v/K	5987	4307	5226
$\Delta_f G_m^\ominus(298K)/(J\cdot mol^{-1})$	0	0	−1468

试计算 670K 时理想气体反应 $H_2+D_2 = 2HD$ 的平衡常数 $K^\ominus$。

7-37　用自由能函数$[G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)]/T$ 和热焓函数$[H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)]$计算合成氨反应：

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

在 1000K 时的平衡常数(所需数据自行查阅)。

7-38　已知下面两个反应在 298K 时的标准反应焓变分别为：

$CH_4(g)+H_2O(g) = CO(g)+3H_2(g)$　　$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = 206.15kJ\cdot mol^{-1}$

$CH_4(g)+2H_2O(g) = CO_2(g)+4H_2(g)$　　$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = 164.99kJ\cdot mol^{-1}$

下表给出五种气体在 298K，500K，1000K 和 1500K 时的自由能函数值和 298K 时的$[H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)]$函数值：

T/K	$\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$				
	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2
298	−152.55	−155.53	−168.82	−182.23	−102.19
500	−170.50	−172.78	−183.87	−199.44	−116.94
1000	−199.37	−197.10	−204.43	−226.39	−136.98
1500	−221.08	−211.80	−217.08	−244.60	−148.91
$\frac{H_m^\ominus(298K)-U_m^\ominus(0K)}{J\cdot mol^{-1}}$	10029	9896	8672	9364	8527

试计算这两个反应在 298K，1000K 和 1500K 时的平衡常数。

习题参考答案

第 1 章

1-1 N_2,O_2,Ar,CO_2 的摩尔分数分别为 0.7803,0.2099,0.0093,0.003；分压分别为 79064Pa,21268Pa,942Pa,30Pa

1-2 91454Pa

1-3 57897Pa；0.4mol,0.3mol

1-4 $8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

1-5 $1.170kg \cdot m^{-3}$

1-7 (2) 理想气体：$\alpha=\frac{1}{T}$,$\kappa=\frac{1}{T}$；Van der Waals 气体：$\alpha=\frac{nRV^2}{pV^3-n^2aV+2n^3ab}$,

$\kappa=\frac{V^3-nbV^2}{pV^3-n^2aV+2n^3ab}$

1-8 $0.03032kg \cdot mol^{-1}$；　30.32

1-10 (1) 3.231×10^4kPa；(2) 4.431×10^4kPa；(3) 4.073×10^4kPa

1-11 $p(SO_3)$,$p(SO_2)$和 $p(O_2)$分别为 60988Pa,26891Pa 和 13446Pa

1-12 $0.9541m^3$；9.16g

1-13 $1.6cm^3$

第 2 章

2-1 (1) −313.8J；(2) 355.6J

2-2 647J；1255J

2-3 (1) 3.057×10^3J；(2) 3.059×10^3J,0.065；(3) 3.101×10^3J；(4) 40.63kJ,37.57kJ

2-4 −3069J；2214J

2-5 2718J

2-7 甲途径：2277J,2901J,624J,1039J；乙途径：1988J,2612J,624J,1039J

2-8 (1) 935.6kPa；(2) 562.7K；(3) −5.5kJ

2-9 $\Delta T=-0.152K$

2-10 −172kJ·mol

2-11 $-92.044kJ \cdot mol^{-1}$；14.055kJ

2-12 −32.04kJ·mol

2-13 2151K

2-14 (1) $\Delta H=0$；(2) 6.31g

2-15 $-127.13kJ \cdot mol^{-1}$

2-16 －6.43kJ

2-17 3.31J・K^{-1}・g^{-1}

2-18 －3533J

2-20 aJ；(a＋3103)J

2-21 ΔU 和 ΔH 均等于 0

2-22 (1) 3697J，－3697J，－4811J；(2) 2538J，－2538J，－3303J

2-23 (1) 2.8dm^3，136.6K；(2) －1703J，－2839J；(3) －2271J

2-24 －30J

2-25 不可能

2-26 382.5K

2-27 37.50kJ；0；37.50kJ；40.6kJ

2-28 2R

2-30 (1) $R(T_2-T_1)+(a_2p_2-a_1p_1)$；(2) $R-\ln\dfrac{V_2-a}{V_1-a}$

2-31 (1) 1.239×10^4kJ；(2) -1.175×10^4kJ

2-32 －2929J

2-33 －406J

2-34 (1) 3861J；(2) 362J；(3) 3372J・mol^{-1}；(4) 3862J

第 3 章

3-1 0.1984；9298J

3-2 (1) －30.6kJ；(2) －363.9kJ

3-5 $\Delta S_{电阻}=0$；$\Delta S_{水}=7.07$J・K^{-1}

3-6 (1) $\Delta S=nR\ln\dfrac{V_2}{V_1}$，$\Delta S_{环}=0$；(2) $\Delta S=nR\ln\dfrac{V_2}{V_1}$，$\Delta S_{环}=-nR\ln\dfrac{V_2}{V_1}$

3-7 68.0J・K^{-1}

3-8 109.03J・K^{-1}；－100.72J・K^{-1}；8.31J・K^{-1}

3-9 150.0J・K^{-1}・mol^{-1}

3-10 (1) 13.4J・K^{-1}；(2) 自发过程：147.6J・K^{-1}，可逆过程：0；(3) 44000J・mol^{-1}；(4) 41500J・mol^{-1}

3-11 11.53J・K^{-1}；0；0；－11.53J・K^{-1}

3-12 (1) 50663Pa；(2) 0，0，0，5.763J・K^{-1}；－1719J；(3) －1719J，－1719J

3-13 (1) －163.2J・K^{-1}・mol^{-1}；(2) 19.81J・K^{-1}・mol^{-1}；(3) －161.9J・K^{-1}・mol^{-1}

3-14 (1) －2937J，0；(2) －3246J，－309.1J；(3) －2657J，280J

3-15 $RT\ln\dfrac{V_2-a}{V_1-a}$；$RT\ln\dfrac{V_2-a}{V_1-a}$；$aRT\left(\dfrac{1}{V_2-a}-\dfrac{1}{V_1-a}\right)$；$R\ln\dfrac{V_2-a}{V_1-a}$；$\Delta G$ 略

3-16 (1) 2.862KJ・mol^{-1}；(2) 石墨稳定；(3) 可能。1.511×10^9Pa

3-22 (1) 5.763J・K^{-1}；(2) 5.763J・K^{-1}；(3) 5.763J・K^{-1}；(4) 0

3-23 a：0，0；a′：2941J，13.4J・K^{-1}；b：3987J，13.4J・K^{-1}；c：24.77kJ，33.5J・K^{-1}；

c′：－14.90kJ，－20.1J·K^{-1}

3-25　0.19J·K^{-1}

3-27　(1) 345.5K；(2) 196J

3-28　－3J·K^{-1}；－4J·K^{-1}；不可逆

3-29　$(a+50b)$J；3516.8J；$(a+50b-3516.8)$J；$(a+50b)$J；

$\left(\frac{a}{373}+b\ln\frac{423}{373}+5.76\right)$J·$K^{-1}$

3-30　(1) 不可逆；－3000J

3-31　0.0147J·K^{-1}

3-32　2.67kJ；－10.61kJ；18.64J·K^{-1}

3-33　(1) 不可逆；(2) －743.5J，－1239J，1.07J·K^{-1}

3-34　1.104

3-35　(1) 305.4K；(2) 0.38J·K^{-1}，248J

3-36　225.4J；225.4J；251J；1.12J·K^{-1}；－94.2J

3-38　$\Delta_r G_m^\ominus(500K)=6.815kJ\cdot mol^{-1}$；$\Delta_r G_m^\ominus(1000K)=106.0kJ\cdot mol^{-1}$

3-39　$\Delta H_m/(kJ\cdot mol^{-1})=1.387+5.732\times10^{-3}\,T/K-1.837\times10^{-5}(T/K)^2+4.088\times10^{-8}(T/K)^3-3.402\times10^{-11}(T/K)^4$；

$\Delta G_m/(kJ\cdot mol^{-1})=1.387-5.732\times10^{3}(T/K)\ln(T/K)+2.389\times10^{-2}(T/K)+1.837\times10^{-5}(T/K)^2-2.046\times10^{-8}(T/K)^3+1.134\times10^{-11}(T/K)^4$

第 4 章

4-1　(1) 60；(2) 25920

4-2　24

4-3　74

4-4　3.34×10^{-22}J

4-5　15

4-6　(1) 10；(2) 312

4-7　(1) 60；(2) 34560；(3) 1，120

4-8　$x=6/5$；$y=-3/5$

4-9　$a=b=10$cm

4-10　$L=2R$；553.7cm^2

4-12　5.76J·K^{-1}·mol^{-1}

4-14　$\Omega_2/\Omega_1=\exp(6.9\times10^{22})$

4-15　2.88J·K^{-1}

4-16　HCl：$n_{i+1}/n_i=5.33\times10^{-7}$；$I_2$：$n_{i+1}/n_i=0.35$

4-17　(1) 1.05；(2) 0.63

4-18　约 22000K

4-20　3.72×10^{-44}；g_0^e

4-22　1.000012；1.03460；0.999988；1.2×10^{-5}

4-23 3.88×10^{30}；$151.1J\cdot K^{-1}$

4-25 $146.2J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

4-27 1.76；52.4；124

4-28 $3.31\times10^{-47}kg\cdot m^2$；12.1K；24.63；$35J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

4-31 3123K；5.30×10^{-3}；1；0

第 5 章

5-1 (1) $1.067mol\cdot kg^{-1}$；(2) $1024mol\cdot m^{-3}$；(3) 0.01886

5-2 32.28kPa

5-3 $V=a_1+a_2b_B+a_3b_B^2+a_4b_B^3$

5-4 $V_A/(cm^3\cdot mol^{-1})=58.360+42.980x_B^2-117.580x_B^3+70.350x_B^4$；
$V_B/(cm^3\cdot mol^{-1})=25.720-85.960x_B+219.33x_B^2-211.38x_B^3+70.35x_B^4$

5-5 $1.618\times10^{-5}m^3\cdot mol^{-1}$

5-6 (1) $5.752dm^3$；$15.27dm^3$

5-7 $f=p/(1-\beta p)$

5-8 1.93MPa；7.51MPa

5-9 650.7J

5-10 $x(C_6H_5Cl)=0.595$，$x(C_6H_5Br)=0.405$；
$y(C_6H_5Cl)=0.736$，$y(C_6H_5Br)=0.264$

5-11 (1) 5389Pa，1365Pa；(2) 6754Pa

5-12 (1) 67550Pa，$x_A=0.67$，$x_B=0.33$；(2) $x_A=0.25$，$x_B=0.75$

5-13 −3987J

5-14 0.44mol

5-15 $x(O_2)=0.356$；$x(N_2)=0.644$

5-16 228；$C_{12}H_{20}O_4$

5-17 M_r(乙醇中)=128；M_r(苯中)=233

5-18 $4914J\cdot mol^{-1}$

5-19 (1) 104℃；(2) 2714Pa；(3) 21.177MPa

5-20 $-1182J\cdot mol^{-1}$；$-180J\cdot mol^{-1}$

5-21 (1) 0.8143，0.8944；(2) 1.63，1.79；(3) −1582J；(4) −6912J

5-23 (1) 2.2g；(2) 2.5g

5-26 157.5

5-28 (1) 左边高；(2) 1.273m

5-29 $3.6J\cdot mol^{-1}$

5-30 0.92；1.059

5-31 10682

5-32 1.60

5-33 (1) Ⅰ：0.9556，1.062；Ⅱ：0.2579，0.2866；Ⅲ：4.299，0.02866；
(2) Ⅰ：0.8375，2.094；Ⅱ：0.2261，0.5652；Ⅲ：3.768，0.3392；

(3) Ⅰ：326.8J・mol^{-1}；Ⅱ：326.8J・mol^{-1}；Ⅲ：326.8J・mol^{-1}；

(4) $\Delta G_m = 0.5\mu_A^{\ominus} + RT\ln\frac{a_A^{0.9}}{(a'_A)^{0.6}} - 0.5\mu_B^{\ominus} + RT\ln\frac{a_B^{0.1}}{(a'_B)^{0.6}}$；

(5) $x_A \longrightarrow 1$ 时，规定Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的 γ_A 分别为 1、0.2699 和 0，γ_B 分别为 14.41、1 和 1；$x_A \longrightarrow 0$ 时，γ_A 分别为 3.704、1 和 1，γ_B 分别为 1、0.06942 和 0；

5-34 (1) $\lg a_A = 15.52x_B + 36.74\lg(1-x_B)$；(2) 0.9704，0.9321，4.176，0.1671

第 6 章

6-1 (1) 1，1；(2) 2，2；(3) 2，3；(4) 3，4；(5) 2，0；(6) 2，1；(7) 1，0；(8) 3，3；(9) 2，1；(10) 4，5

6-2 (1) $f^* = 1$；(2) $f^* = 0$

6-3 (1) 3；(2) $\phi = 4$；(3) $T_{左} = T_{右}$，$\mu(O_2, 左) = \mu(O_2, 右)$；$2\mu(Ag_2O) = 4\mu(Ag) + \mu(O_2)$；(4) 2

6-4 (1) 27.2K；(2) 1896J・mol^{-1}；(3) 70J・K^{-1}・mol^{-1}

6-5 (1) 1.576×10Pa；(2) 262.1K

6-6 110332Pa；$x(CH_3OH) = 0.7531$，$x(CHCl_3) = 0.2469$

6-7 624.8kg

6-8 (1) 3771Pa；(2) 366.6K；(3) 394K

6-10 (2)

T/K	356.2	359.2	362.2	365.2	353.8
x_B	0.23	0.50	0.76	1	0
y_B	0.18	0.42	0.69	1	0

$T^*_{b,A}$(75.99kPa)＝353.8K

(4) $y_{B,1} = 0.42$，$y_{B,2} = 0.46$

(5) $\bar{y}_B = 0.44$，$n_A^g = 51$mol，$n_B^g = 40$mol，$n_A^l = 49$mol，$n_B^l = 60$mol；

(6) $n_A^g = 27.5$mol，$n_B^g = 18$mol，$n_A^l = 23.5$mol，$n_B^l = 22$mol

6-11 (1) 91℃；(2) $\frac{n(H_2O)}{n(C_6H_5Cl)} = 2.538$

6-12 (2) w_B(水层)＝7.8%；w_B(酚层)＝66.6%；m(水层)＝28.2g；m(酚层)＝71.8g

6-13 $x(Pb) = 0.964$

6-14 (2) 75%：首先析出 $C_6H_6(s)$，30.6kg；25%：首先析出 HAc(s)，60.9kg

6-15 (1) 69.9g，30.1g；(2) 70.6g，29.4g；(3) 38.1g，61.9g；(4) m(Zn)＝40g，m(Bi)＝60g

6-17 (1) 在 1310℃开始析出含 Ni 72%的固体，到 1220℃最后一滴熔液凝结，液相组成为含 Ni 27%；(2) 38.3g，36.7g

6-19 (2) 4.2g

6-23 (1) 320K；(2) 9.3kJ・mol^{-1}，46.9kJ・mol^{-1}

6-24 (1) 9.112g; (2) 390.4K

6-26 55.222kPa; $x_1=0.5951, x_2=0.4049$

6-27 (2) 冰不会融化; (3) 加 NaCl; (4) 不可能; (5) 16.7g; (6) 3.42g

6-28 (1) −13℃; (2) 7.6%; (3) 31.8%

第 7 章

7-1 (1) 61.07%≤湿度≤80.32%; (2) 湿度<61.07%; (3) 湿度>80.32%

7-2 不能生成 CH_4

7-3 $-237.0kJ \cdot mol^{-1}$

7-4 (1) 不能; (2) 不能, $p>383kPa$

7-5 $-20.509kJ \cdot mol^{-1}$; (1) 稀薄溶液,溶解过程无热容变化; (2) $1.5J \cdot K^{-1}$

7-6 (1) 28533Pa; (2) 74474Pa; (3) 332K

7-7 $40.02J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

7-8 $6.0\times10^{-13} mol \cdot m^{-3}$

7-9 25%

7-10 (1) 0.7994; (2) 1.771; (3) $-2485J \cdot mol^{-1}$

7-11 $c(N_2O_4)=58.4mol \cdot m^{-3}$; $c(NO_2)=0.786\times mol \cdot m^{-3}$

7-12 0.07563; 9; 119

7-13 661Pa

7-14 (1) 平衡无变化; (2) 平衡左移

7-15 (1) $\alpha\uparrow$; (2) $\alpha\uparrow$; (3) α 不变; (4) $\alpha\downarrow$

7-16 $p(CO_2)\geq1597Pa$

7-17 (1) 晶体分解; (2) 在 65℃时: $CaSO_4(s)$; (3) 在 55℃时: $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$

7-18 (2) 897℃; (3) 790℃, 897℃

7-19 $16.427kJ \cdot mol^{-1}$

7-20 (1) 3.377×10^5; (2) 3152Pa; (3) $p(H_2O)=3152Pa, p(CO)\approx0, p(CO_2)=p(H_2)\approx202650Pa$

7-22 146

7-23 (1) $\ln K^\ominus=0.3115\ln(T/K)-14.40/(T/K)-1.69$; (2) 1.123

7-24 (1) 0.3463mol; (2) 37.39kPa; 0.05694mol; 0.0862mol; (3) $36.70kPa\leq p(H_2O)\leq64.63kPa$

7-25 (1) 1; (2) 1120K 时同时平衡

7-26 (1) 0.07293; (2) 0.9166

7-27 $n(H_2)/n(H_2O)=2.107\times10^6$

7-29 (2) $-92.9kJ \cdot mol^{-1}, -300.6J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

7-30 8.98×10^{-3}

7-31 (1) $-112.49kJ \cdot mol^{-1}, -113.14kJ \cdot mol^{-1}$;
(2) 25℃时满足要求,300℃时不满足要求

7-32 (1) $a/120, a$, C 含量减少; (2) a, C 含量增加

7-33 (1) 平衡左移;(2) 平衡右移

7-34 (1) 1.2×10^{-25};(2) 1.3×10^{-20}

7-35 3.28

7-36 3.78

7-37 3.39×10^{-7}

7-38 反应(1):1.389×10^{-25},0.4635,2.411×10^{5};
反应(2):1.41×10^{-20},34.4,8.81×10^{4}

附录 A　本书中一些量的名称和符号

A1　热力学量及分子参数

量 的 名 称	符　号	单　位
物质 B 的活度	a_B	1
Helmholtz 函数	A	J
相对原子质量(原子量)	A_r	1
物质 B 的质量摩尔浓度	b_B	$mol \cdot kg^{-1}$
等压摩尔热容	$C_{p,m}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
等容摩尔热容	$C_{V,m}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
物质 B 的物质的量浓度	c_B	$mol \cdot m^{-3}$
分子 A(B)的有效直径	$d_A(d_B)$	m
分子 A 和分子 B 的碰撞直径	d_{AB}	m
气体的逸度	f	Pa
分子间力	f	N
Gibbs 函数	G	J
自由能函数	$\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
简并度	g	1
焓	H	J
热焓函数	$H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)$	$J \cdot mol^{-1}$
Planck 常数	h	$J \cdot s$
分子的转动惯量	I	$kg \cdot m^2$
转动量子数	j	1
化学反应的活度积	J	1
标准平衡常数	$K^\ominus$	1
沸点升高常数	K_b	$K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
冰点降低常数	K_f	$K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
Boltzmann 常数	k	$J \cdot K^{-1}$
Henry 常数	k_x, k_b, k_c	Pa
Avogadro 常数	L	mol^{-1}
摩尔质量	M	$kg \cdot mol^{-1}$
相对分子质量(分子量)	M_r	1
粒子质量	m	kg
粒子数	N	1
物质的量	n	mol
平动量子数	$n_x(n_y, n_z)$	1
压力	p	Pa
气体 B 的分压	p_B	Pa
分子配分函数	q	1

续表

量的名称	符号	单位
摩尔气体常数	R	$J \cdot mol \cdot K^{-1}$
熵	S	$J \cdot K^{-1}$
热力学温度	T	K
摄氏温度	t	℃
内能	U	J
体积	V	m^3
分子的振动量子数	v	1
物质B的质量分数	w_B	1
物质B的摩尔分数	$x_B(y_B)$	1
压缩因子	Z	1
密度	ρ	$kg \cdot m^{-3}$
渗透压	Π	Pa
物质B的化学计量数	ν_B	1
化学反应进度	ξ	mol
离解度	α	1
物质B的活度(逸度)系数	γ_B	1
分子间距	r	m
物质B的化学势	μ_B	$J \cdot mol^{-1}$
微观状态数	Ω	1
转动特征温度	θ_r	K
振动特征温度	θ_v	K
对称数	σ	1

A2 聚集状态

状态名称	符号	状态名称	符号
气体	g	无限稀薄溶液	∞
液体	l	固溶体	$\alpha,\beta,\gamma,\cdots$
固体	s	纯态	*
溶液	sln	标准状态	$\ominus$
水溶液	aq		

A3 化学反应及其他热力学过程

名称	符号	单位
热	Q	J
等压热	Q_p	J
等容热	Q_V	J
功(体积功)	W	J

续表

名　称	符　号	单　位
非体积功	W'	J
化学反应的摩尔内能变	$\Delta_r U_m$	$J \cdot mol^{-1}$
化学反应的摩尔焓变	$\Delta_r H_m$	$J \cdot mol^{-1}$
化学反应的摩尔熵变	$\Delta_r S_m$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
化学反应的摩尔 Gibbs 函数变	$\Delta_r G_m$	$J \cdot mol^{-1}$
标准生成焓	$\Delta_f H_m^\ominus$	$J \cdot mol^{-1}$
标准燃烧焓	$\Delta_c H_m^\ominus$	$J \cdot mol^{-1}$
标准生成 Gibbs 函数	$\Delta_f G_m^\ominus$	$J \cdot mol^{-1}$
混合内能变	$\Delta_{mix} U$	J
混合热(焓)	$\Delta_{mix} H$	J
混合熵	$\Delta_{mix} S$	$J \cdot K^{-1}$
混合 Gibbs 函数	$\Delta_{mix} G$	J
溶解热(焓)	$\Delta_{sol} H$	J
稀释热(焓)	$\Delta_{dil} H$	J
摩尔汽化热(焓)	$\Delta_l^g H_m$	$J \cdot mol^{-1}$
摩尔升华热(焓)	$\Delta_s^g H_m$	$J \cdot mol^{-1}$
摩尔熔化热(焓)	$\Delta_s^l H_m$	$J \cdot mol^{-1}$
摩尔超额焓	H_m^E	$J \cdot mol^{-1}$
摩尔超额熵	S_m^E	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
摩尔超额 Gibbs 函数	G_m^E	$J \cdot mol^{-1}$
摩尔超额体积	V_m^E	$m^3 \cdot mol^{-1}$

附录B　基本常数

Avogadro 常数	$L=6.023\times10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$
光速	$c=2.997925\times10^{8}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$
单位电荷	$e=1.60219\times10^{-19}\,\mathrm{C}$
Faraday 常数	$F=96484.6\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$
Planck 常数	$h=6.6262\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$
Boltzmann 常数	$k=1.3806\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$
摩尔气体常数	$R=8.314\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

附录 C　298.15K 时一些物质的标准热力学函数

（$\Delta_f H_m^\ominus$，$S_m^\ominus$，$\Delta_f G_m^\ominus$，$C_{p,m}^\ominus$）

物　质	$\Delta_f H_m^\ominus$/（$kJ \cdot mol^{-1}$）	$S_m^\ominus$/（$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$）	$\Delta_f G_m^\ominus$/（$kJ \cdot mol^{-1}$）	$C_{p,m}^\ominus$/（$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$）
H_2(g)	0.0	130.59	0.0	28.84
He(g)	0.0	126.06	0.0	20.79
Na(s)	0.0	51.0	0.0	28.41
Na_2O(s)	−415.9	72.8	−376.6	68.12
NaOH(s)	−426.73	(523)	−377.0	80.3
NaCl(s)	−411.00	72.4	−384.0	49.71
Na_2CO_3(s)	−1130.9	136.0	−1047.7	110.50
K(s)	0.0	63.6	0.0	29.16
K_2O(s)	−365.1		−318.8	
KOH(s)	−425.85		−374.5	
KCl(s)	−435.87	82.67	−408.32	51.50
Mg(s)	0.0	32.51	0.0	23.89
MgO(s)	−601.83	26.8	−569.57	37.40
$MgCl_2$(s)	−641.82	89.5	−592.32	71.30
Ca(s)	0.0	41.63	0.0	26.27
CaO(s)	−635.09	39.7	−604.2	42.80
$CaCO_3$(s)	−1206.87	92.9	−1128.76	81.88
Al(s)	0.0	28.32	0.0	24.34
Al_2O_3(s)	−1669.79	52.99	−1576.41	78.99
C(金刚石)	1.90	2.44	2.87	6.05
C(石墨)	0.0	5.69	0.0	8.64
CO(g)	−110.52	197.91	−137.27	29.14
CO_2(g)	−393.51	213.64	−394.38	37.13
$COCl_2$(g)	−223.01	289.24	−210.50	60.71
CH_4(g)	−74.85	186.19	−50.79	35.71
C_2H_2(g)	226.75	200.82	209.2	43.93
C_2H_4(g)	52.28	219.45	68.12	43.55
C_6H_6(g)	82.93	269.20	129.66	81.67
C_6H_6(l)	49.03	124.50	172.80	
CH_3OH(g)	−201.25	237.6	−161.92	

续表

物　质	$\Delta_f H_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$S_m^\ominus$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	$\Delta_f G_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$C_{p,m}^\ominus$/(J·mol^{-1}·K^{-1})
CH_3OH(l)	−238.64	126.8	−166.31	81.6
C_2H_5OH(l)	−277.63	160.7	−174.76	111.46
N_2(g)	0.0	191.49	0.0	29.12
NO(g)	90.37	210.62	86.69	29.86
NO_2(g)	33.85	240.45	51.84	37.91
N_2O_5(g)	−41.84	113.4	133	79.08
NH_3(g)	−46.19	192.51	−16.63	35.66
NH_4Cl(s)	−315.39	94.6	−203.89	84.1
P(s,白)	0.0	44.0	0.0	23.22
O_2(g)	0.0	205.03	0.0	29.36
H_2O(g)	−241.83	188.72	−228.59	33.58
H_2O(l)	−285.84	69.94	−237.19	75.30
S(s,斜方)	0.0	31.88	0.0	22.59
SO_2(g)	−296.06	248.52	−300.37	39.79
SO_3(g)	−395.18	256.22	−370.37	50.63
H_2S(g)	−20.15	205.64	−33.02	33.97
Cl_2(g)	0.0	222.95	0.0	33.93
HCl(g)	92.31	186.68	−95.26	29.12
Br_2(l)	0.0	152.3	0.0	
Br_2(g)	30.71	245.34	3.14	35.98
HBr(g)	36.23	198.40	53.22	29.12
I_2(s)	0.0	116.7	0.0	54.98
I_2(g)	62.24	260.58	19.37	36.86
HI(g)	25.9	206.33	1.30	29.16
Zn(s)	0.0	41.63	0.0	25.06
Hg(l)	0.0	77.4	0.0	27.82
Cu(s)	0.0	33.30	0.0	24.47
CuO(s)	−155.2	43.51	−127.2	44.4
$CuSO_4$(s)	−769.86	113.4	−661.9	100.8
Ag(s)	0.0	42.70	0.0	25.49
Ag_2O(s)	−30.57	121.71	−10.82	65.56
AgCl(s)	−127.03	96.11	−109.72	50.79
$AgNO_3$(s)	−123.14	140.92	−32.17	93.05
Fe(s)	0.0	27.15	0.0	25.23
F_2O_3(s)	−822.2	90.0	−741.0	104.6

附录 D　298.15K 时一些有机化合物的燃烧焓

［燃烧产物为 CO_2(g)和 H_2O(l)］

物　　质	$\Delta_c H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})	物　　质	$\Delta_c H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})
CH_4(g)	−890.36	C_6H_6(l)	−3267.6
C_2H_6(g)	−1559.9	$C_{10}H_8$(s)萘	−5138.7
C_3H_8(g)	−2220.0	CH_3OH(l)	−726.6
C_4H_{10}(g)	−2878.5	C_2H_5OH(l)	−1366.9
C_2H_2(g)	−1299.6	CH_3COH(l)	−871.7
C_6H_6(g)	−3293.6		

附录 E　101325Pa 时一些物质的摩尔热容

$(C_{p,m}=a+bT+cT^2$ 或 $C_{p,m}=a+bT+c'T^{-2})$

物　质	a/ $(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	$b \times 10^3$/ $(J \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1})$	$c \times 10^6$/ $(J \cdot K^{-3} \cdot mol^{-1})$	$c' \times 10^{-5}$/ $(J \cdot K \cdot mol^{-1})$	可用温度范围/K
Ag(s)	23.97	52.84	—	−0.251	273～1234
Br_2(g)	35.2410	4.0735	−14874	—	300～1500
C(金刚石)	9.12	13.22	—	−6.19	298～1200
C(石墨)	17.15	4.27	—	−8.79	298～2300
Cl_2(g)	36.90	0.25	—	−2.845	298～3000
Cu(s)	22.64	6.28	—	—	298～1357
Fe−α(s)	14.10	29.71	—	−1.80	273～1033
H_2(g)	29.0658	−0.8364	2.0117	—	300～1500
I_2(g)	37.196		—	—	456～1500
N_2(g)	27.87	4.27	—	—	298～2500
O_2(g)	36.162	0.845	—	−4.310	298～1500
CO(g)	26.5366	7.6831	—	−0.46	290～2500
CO_2(g)	28.66	35.702	—	—	300～2000
$COCl_2$(g)	67.157	12.108	—	−9.033	298～1000
$CaCO_3$(s)	104.52	21.92	—	−25.94	298～1200
CaO(s)	48.83	4.52	—	6.53	298～1800
HBr(g)	26.15	5.86	—	1.09	298～1600
HCl(g)	26.53	4.60	—	1.09	298～2000
HI(g)	26.32	5.94	—	0.92	298～2000
H_2O(g)	30.00	10.71	—	0.33	298～2500
NH_3(g)	25.895	32.999	−3.046	—	291～1000
NH_4Cl(s)	49.37	133.89	—	—	298～457.7
NO(g)	29.41	3.85	—	−0.59	298～2500
NO_2(g)	42.93	8.54	—	−6.74	298～2000
PCl_3(g)	83.965	1.209	—	−11.322	298～1000
PCl_5(g)	19.83	449.06	−498.7	—	298～500
SO_2(g)	43.43	10.63	—	−5.94	293～1800
SO_3(g)	57.32	26.86	—	−13.05	298～1200
ZnO(s)	48.99	5.10	−9.12	—	298～1600
CH_4(g)	14.318	74.663	−17.426	—	291～1500
C_6H_6(g)	−21.09	400.12	−169.9	—	—
CH_3OH(g)	20.42	103.7	−24.640	—	300～700
C_2H_5OH(g)	14.970	208.560	71.090	—	300～1000

附录 F　一些物质的自由能函数及 298K 时的热焓函数

物　质	$-\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0K)}{T}/(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$					$H_m^\ominus(298K)-U_m^\ominus(0K)/(kJ\cdot mol^{-1})$
	298K	500K	1000K	1500K	2000K	
Cl(g)	144.0	155.0	170.2	179.2	185.5	6.27
Cl_2(g)	192.2	208.6	231.9	246.2	256.6	9.180
H(g)	93.8	104.5	119.0	127.4	133.4	6.196
H_2(g)	102.2	116.9	137.0	149.0	157.6	8.468
I(g)	159.9	170.6	185.0	193.5	199.5	6.196
I_2(g)	226.7	244.6	269.4	284.3	295.0	8.987
N_2(g)	162.4	177.5	198.0	210.4	219.6	8.669
O_2(g)	176.0	191.1	212.1	225.1	234.7	8.66
O(g)	138.4	150.0	165.1	173.8	179.9	6.724
H_2O(g)	155.5	172.8	196.7	211.7	223.1	9.908
NH_3(g)	158.9	187.9	203.5	221.9	236.6	9.92
CO(g)	168.4	183.5	204.0	216.6	225.9	8.673
CO_2(g)	182.2	199.4	226.4	244.7	258.8	9.364
CH_4(g)	152.5	170.5	199.4	221.1	238.9	10.03
$COCl_2$(g)	240.6	255.0	304.5	331.1	351.1	12.86

附录 G　元素的相对原子质量表

相对原子质量标准 $A_r(^{12}C)=12$

元素符号	元素名称	相对原子质量	元素符号	元素名称	相对原子质量
Ac	锕	227.0278	Dy	镝	162.50*
Ag	银	107.868	Er	铒	167.26*
Al	铝	26.98154	Es	锿	(254)
Am	镅	(243)	Eu	铕	151.96
Ar	氩	39.948*	F	氟	18.998403
As	砷	74.9216	Fe	铁	55.847*
At	砹	(210)	Fm	镄	(257)
Au	金	196.9665	Fr	钫	(223)
B	硼	10.81	Ga	镓	69.72
Ba	钡	137.33	Gd	钆	157.25*
Be	铍	9.01218	Ge	锗	72.59*
Bi	铋	208.9804	H	氢	1.0079
Bk	锫	(247)	He	氦	4.00260
Br	溴	79.904	Hf	铪	178.49*
C	碳	12.011	Hg	汞	200.59*
Ca	钙	40.08	Ho	钬	164.9304
Cd	镉	112.41	I	碘	126.9045
Ce	铈	140.12	In	铟	114.82
Ci	锎	(251)	Ir	铱	192.22*
Cl	氯	35.453	K	钾	39.0983*
Cm	锔	(247)	Kr	氪	83.80
Co	钴	58.9333	La	镧	137.9055*
Cr	铬	51.996	Li	锂	6.941*
Cs	铯	132.9054	Lr	铹	(260)
Cu	铜	63.546*	Lu	镥	174.967*
Md	钔	(258)	Rn	氡	(222)
Mg	镁	24.305	Ru	钌	101.07*
Mn	锰	54.9380	S	硫	32.06
Mo	钼	95.94	Sb	锑	121.75*
N	氮	14.0067	Sc	钪	44.9559
Na	钠	22.98977	Se	硒	78.96*
Nb	铌	92.9064	Si	硅	28.0855*
Nd	钕	144.24*	Sm	钐	150.4
Ne	氖	20.179*	Sn	锡	118.69*
Ni	镍	58.70	Sr	锶	87.62
No	锘	(259)	Ta	钽	180.9479*

续表

元素符号	元素名称	相对原子质量	元素符号	元素名称	相对原子质量
Np	镎	237.0482	Tb	铽	159.9254
O	氧	15.9994*	Tc	锝	(97)
Os		190.2	Te	碲	127.60*
P	磷	30.97376	Th	钍	232.0381
Pa	镤	231.0359	Ti	钛	47.90*
Pb	铅	207.2	Tl	铊	204.37*
Pd	钯	106.4	Tm	铥	168.9342
Pm	钷	(145)	U	铀	238.029
Po	钋	(209)	V	钒	50.9415
Pr	镨	140.9077	W	钨	183.85*
Pt	铂	195.09*	Xe	氙	131.30
Pu	钚	(244)	Y	钇	88.9059
Ra	镭	226.0254	Yb	镱	173.04*
Rb	铷	85.4678*	Zn	锌	65.38
Re	铼	186.207	Zr	锆	91.22
Rh	铑	102.9055			

注：各元素的相对原子质量数值最后一位数字准确至±1，带星号(＊)的准确至±3。括弧中的数值是放射性元素已知半衰期最长的同位素的原子质量数。